

Elektronische Eigenschaften einer Cu(111)–
Oberfläche im Halbraummodell
Beiträge zur selbstkonsistenten Berechnung

Dissertation
der Fakultät für Physik
der
Ludwig – Maximilians – Universität
München

vorgelegt von
Eberhard Hahn
aus Heuchelheim

München, den 14. August 1987



**Elektronische Eigenschaften einer Cu(111)-
Oberfläche im Halbraummodell
Beiträge zur selbstkonsistenten Berechnung**

Dissertation
der Fakultät für Physik
der
Ludwig - Maximilians - Universität
München

vorgelegt von
Eberhard Hahn
aus Heuchelheim

München, den 14. August 1987

Zusammenfassung

Derzeit erfolgt die Berechnung der elektronischen Eigenschaften von Kristalloberflächen zumeist mit Verfahren, welche auf das Modell einer dünnen, wenige Atomlagen umfassenden, Schicht gestützt sind. Trotz ihrer bislang größeren numerischen Erfolge haben diese Verfahren gegenüber der Untersuchung von kristallinen Halbräumen den Nachteil, daß sie Volumen- und Oberflächeneffekte nicht eindeutig trennen.

In dieser Arbeit werden einige typische Besonderheiten des Halbraummodells untersucht, die mit dem kontinuierlichen Teil im Spektrum des zugehörigen Hamiltonoperators verknüpft sind. Davon ausgehend wird ein auf Variationsmethoden beruhendes Verfahren für selbstkonsistente Rechnungen mit diesem Modell realisiert. Es bestimmt zunächst für Außenraum und Kristall getrennte Ansatzfunktionen und paßt sie dann längs der Oberfläche aneinander an. Im Kristall werden die Blochfunktionen zur komplexen Bandstruktur benutzt, deren numerische Bestimmung hier mit dem MAPW-Verfahren vorgenommen wird. Die Formulierung des Halbraumverfahrens zielt darauf ab, direkt die oberflächenbedingten Größen zu bestimmen und die Daten des kompakten Materials aus einer konventionellen Bandstrukturrechnung zu entnehmen.

Die Rechnungen zur Cu(111)-Oberfläche legen im Kristall das Chodorov-Potential zugrunde. Die Ergebnisse für einfache Formen der Oberflächenbarriere veranschaulichen die in diesem Zusammenhang typischen Probleme der Verletzung der Ladungsneutralität und der weiträumigen Elektronenverschiebung sowie deren starke Rückwirkung auf die potentielle Energie. Trotz verschiedener Lösungsversuche gelingt es nicht, die angestrebte Selbstkonsistenz zu erreichen. Die Ursachen liegen möglicherweise in mangelnder Flexibilität der Wellenfunktionen und/oder in unzureichender Behandlung der Friedel-Oszillationen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
1. Einleitung	5
1.1 Halbraum – oder Schichtmodell ?	5
1.2 Lokaler Dichte – Funktional – Formalismus	11
1.3 Einheiten und Konstanten	14
2. Allgemeine Eigenschaften der Basiszustände und der Elektronendichte	15
2.1 Geometrie des Halbraums	15
2.2 Verallgemeinerte Blochfunktionen und komplexe Bandstruktur	21
2.2.1 Blochfunktionen mit komplexem Ausbreitungsvektor	21
2.2.2 Symmetrie der komplexen Bandstruktur	24
2.2.3 Oberflächenangepaßte Parametrisierung der Blochfunktionen	26
2.2.4 Stromnormierung	31
2.3 Gebundene Zustände des kristallinen Halbraums	35
2.3.1 Einteilung der Zustände	35
2.3.2 Schrödingergleichung beim Halbraumproblem	39
2.3.3 Eigenschaften der asymptotischen Form der Volumenzustände	41

	Seite
2.4 Zustandsdichte und Elektronendichte	46
2.4.1 Konstruktion der Elektronendichte	46
2.4.2 Friedel – Oszillationen	49
2.4.3 Ladungsneutralität	51
3. Das Variationsverfahren für die Wellenfunktionen und die Berechnung der Elektronendichte	55
3.1 Wahl der Ansatzfunktionen	55
3.1.1 Allgemeine Form der Ansatzfunktionen	56
3.1.2 Das MAPW – Verfahren	59
3.2 Bestimmung der Näherungslösungen für die Halbraumzustände	64
3.2.1 Lösung des Variationsproblems	64
3.2.2 Optimierung freier Parameter	69
3.2.3 Matrixelemente des Funktional J	72
3.3 Berechnung der Oberflächen – Elektronendichte	80
3.3.1 Allgemeine Form der Elektronendichte	80
3.3.2 Integration im k – Raum	83
4. Berechnung der potentiellen Energie	92
4.1 Die oberflächenbedingte potentielle Energie	92
4.2 Austausch – Korrelations – Energie	95
4.3 Lösung der Poissongleichung beim Halbraumproblem	96
4.4 Coulombenergie des "eingefrorenen" Halbraums	101

	Seite
4.5 Coulombenergie zur Oberflächen – Elektronendichte	109
5. Selbstkonsistente Rechnungen (Versuch)	115
5.1 Näherungen und Rechenaufwand	115
5.2 Einfaches Modell der Oberflächenbarriere Probleme mit der Elektronenverteilung	118
5.3 Selbstkonsistenzverfahren	126
Anhänge	
A.1 Koordinatensysteme und Basisvektoren zur (111) – Oberfläche eines kubisch flächenzentrierten Kristalls	131
A.2 Kugelflächenfunktionen	132
A.3 C_{3v} – symmetrisierte Funktionen	134
A.4 Coulombenergie beim unbeschränkten Kristall	136
A.5 Planare Fourierkoeffizienten zu den Funktionen $sf_{\ell,v}$	140
Literaturhinweise	142
Beiträge zu dieser Arbeit	147
Lebenslauf	148

1. Einleitung

1.1 Halbraum- oder Schichtmodell ?

Die ersten theoretischen Untersuchungen zu den durch die Elektronen bestimmten Erscheinungen an Kristalloberflächen wurden in den dreissiger Jahren im Rahmen der damals gerade entwickelten Quantenmechanik durchgeführt. Sie wiesen insbesondere an Hand einfacher Modelle die Möglichkeit des Auftretens von an den Oberflächen lokalisierten elektronischen Zuständen nach (/1/,/2/). Die seitdem eingetretene deutliche Ausdehnung dieses Arbeitsgebietes begann etwa in der Mitte der sechziger Jahre und hat im wissenschaftlich-technischen Bereich zwei Ursachen. Zum einen wurde eine Reihe neuer bzw. verbesserter experimenteller Techniken im Bereich der Elektronenspektroskopie – vor allem die winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (ARPES, "angle resolved photoemission spectroscopy") (/3/,/4/) und die Streuung niederenergetischer Elektronen (LEED, "low energy electron diffraction") (/5/) – entwickelt, die wegen ihres höheren Auflösungsvermögens genauere Daten über Oberflächen liefern. Zum anderen ermöglichte die gesteigerte Leistungsfähigkeit der Rechenmaschinen die Überprüfung theoretischer Konzepte mittels numerischer Rechnungen für realistische Systeme.

In diesem Zusammenhang wurden einige der für die Behandlung des kompakten Materials ("bulk") entwickelten Begriffe wie "Blochfunktion", "Bandstruktur" und "Zustandsdichte" sowie die dort erfolgreichen Rechenverfahren mit geeigneten Abänderungen auf das Oberflächenproblem übertragen, wobei das Modell des unbeschränkten, in drei Raumrichtungen periodischen Kristalls durch das Modell eines ein- oder zweiseitig beschränkten Kristalls mit nur noch zweifacher Translationssymmetrie ersetzt wird. Die Entwicklung der theoretischen Methoden ist in einer Reihe von rasch aufeinander folgenden Übersichtsartikeln dokumentiert (mit dem Schwerpunkt auf Metalloberflächen: /6/,/7/,/8/,/9/) und inzwischen soweit fortgeschritten, daß vergleichsweise komplizierte Systeme, wie etwa eine Eisenschicht auf einer Kupfer (001)-Oberfläche (LAPW-Verfahren, /10/) ohne Anpassung an experimentelle Daten berechnet werden können.

Ein wesentlicher Zug der modernen Rechnungen besteht darin, daß sie in selbst-konsistenter Weise durchgeführt werden. Da die an den Oberflächen auftretende Umlagerung der Elektronen gegenüber dem unbeschränkten Kristall, bzw. der Elektronenaustausch zwischen Kristall und adsorbierten Atomen nicht mit hinreichender Genauigkeit abgeschätzt werden können, ist es erforderlich jeweils die Auswirkung einer berechneten oder implizit angenommenen Verschiebung der Elektronen zu bestimmen und diese Verschiebung dementsprechend iterativ zu verbessern, falls ein vollständiges Bild der Verhältnisse angestrebt wird. Die selbstkonsistenten Verfahren müssen das folgende Programm verwirklichen:

- a) Konstruktion von Wellenfunktionen zur Beschreibung der elektronischen Zustände
- b) Bestimmung der Ladungsdichte, insbesondere die Summation über die Wellenfunktionen
- c) Berechnung der potentiellen elektronischen Energie

Ein zusätzliches Problem bildet dabei die Wahl geeigneter Startdaten sowie die Steuerung des Iterationsprozesses.

Für die Modellierung von Oberflächen sind zwei Verfahren gebräuchlich, zum einen das Halbraummodell, bei welchem ein lediglich einseitig beschränkter Kristall betrachtet wird, zum anderen das Schichtmodell, bei welchem ein Kristall mit zwei parallelen Oberflächen untersucht wird, der bei numerischen Rechnungen typischerweise (einschließlich etwaiger Adsorbate) 5–20 Atomlagen umfaßt. Zwischen beiden Methoden bestehen deutliche Unterschiede, die insbesondere in qualitativ verschiedenen Energiespektren der jeweiligen Hamiltonoperatoren zum Ausdruck kommen. Wählt man die elektronischen Zustände ψ so, daß sie parallel zur Oberfläche einer Blochbedingung mit planarem Ausbreitungsvektor $\vec{k}$ genügen, so führt im Fall des Schichtmodells die dort zu stellende Forderung nach dem Verschwinden der Wellenfunktionen auf beiden Seiten der kristallinen Schicht für jeden Wert von $\vec{k}$ auf eine Folge von diskreten Energieeigenwerten $E_n(\vec{k})$. Die zugehörigen Eigenzustände liefern entweder an der Oberfläche lokalisierte Wellenfunktionen oder solche, die die ganze Schicht durchziehen und mit den Eigenschaften des kompakten Materials verbunden sind ("Volumenzustände"). Mit zunehmender Dicke des betrachteten Kristalls treten – in etwa proportional zur Zahl der Atomlagen – mehr Zustände auf, wobei sich die zu den Volumenzuständen gehörigen diskreten Energien (das sind "fast alle") im Grenzfall unendlich vieler Atomlagen zu den beim Halbraummodell auftretenden Energieintervallen verdichten. Die Oberflächenzustände

sind natürlich auch beim Halbraummodell durch diskrete Energieniveaus gekennzeichnet.

Ein prinzipieller Nachteil des Schichtmodells besteht darin, daß Oberflächen- und Volumeneffekte nicht eindeutig voneinander zu trennen sind. Ob eine im Rahmen dieses Modells berechnete Wellenfunktion zu einem Oberflächen- oder zu einem Volumenzustand gehört, kann nur im nachhinein an Hand des numerisch zu bestimmenden Abklingverhaltens im kristallinen Bereich entschieden werden, wobei es keine eindeutige Grenze zwischen einem langsam abklingenden Oberflächenzustand und einen Volumenzustand mit an der Oberfläche vergrößerter Amplitude ("Oberflächenresonanz") gibt. Zudem muß, insbesondere bei den im Zusammenhang mit Adsorbaten verwendeten sehr dünnen Schichten mit lediglich 3 oder 5 Atomlagen, mit einer Wechselwirkung der beiden Oberflächen gerechnet werden. Trotz dieser Bedenken gegen das Schichtmodell sind die damit arbeitenden Verfahren derzeit wesentlich erfolgreicher bei der numerischen Interpretation realer physikalischer Situationen als die auf das Halbraummodell gestützten und bilden daher die Spitzengruppe der numerischen Verfahren in der Physik der Oberflächen. Dies mag speziell bei Metallen mit der starken Abschirmwirkung des Elektronengases zusammenhängen, wodurch die oberflächenbedingten Änderungen der Elektronendichte sowie der potentiellen elektronischen Energie im wesentlichen auf die äußerste Atomlage beschränkt werden, sodaß auch relativ dünne Schichten bereits eine brauchbare Näherung bieten. Hinzu kommt, daß die bei den selbstkonsistenten Rechnungen im Modell des unbeschränkten Kristalls bewährten Techniken zur Bestimmung von Wellenfunktionen und Elektronendichte ohne entscheidende konzeptionelle Änderungen übernommen werden können, sofern man die Wellenfunktionen durch geeignete Ansatzfunktionen nähert. Es verwundert daher nicht, daß unter solchen "Gesamtschichtverfahren" eine Reihe der beim kompakten Material verwendeten Methoden wieder auftaucht, so zum Beispiel die Pseudopotentialmethode (Nb(100),/11/; Mo(001),/12/), die Linearkombination lokaler Orbitale, insbesondere von Atomorbitalen (LCAO) (Ni(001),/13/; Cu(100),/14/) sowie von Gaussorbitalen (LCGO) (Cu(111),/15/; Cu(100)/Cu(111),/16/) und die linearisierte APW-Methode (LAPW) (Cu(111),/17/; W(001),/18/; WC(0001), /19/).

Unter den Untersuchungen, die sich des Halbraumkonzepts bedienen, sind zunächst die Studien im Rahmen des Gelee-Modells ("jellium") zu nennen, bei welchem die Atomkerne durch eine homogene positive Hintergrundladung ersetzt werden. Mit diesem Modell wurden die ersten selbstkonsistenten Rechnungen für metallische Oberflächen (/20/,/21/), darunter insbesondere die Rechnungen von

Lang und Kohn (/22/), durchgeführt. Wegen der völligen Unterdrückung der kristallinen Struktur ist es jedoch nach heutigen Maßstäben nur noch für spezielle Fragen, wie etwa die Diskussion von Mehrteilcheneffekten, nicht jedoch zur Beschreibung realer Kristalloberflächen geeignet. Diejenigen Methoden, welche die Kristallstruktur berücksichtigen, lassen sich wiederum in zwei Gruppen unterteilen. Zum einen gibt es die auch beim Schichtmodell anwendbaren Verfahren, welche zunächst die Gesamtheit der Wellenfunktionen bzw. die Transmissions- und Reflexionseigenschaften einer aus wenigen Atomlagen bestehenden Schicht bestimmen und dann den kristallinen Halbraum durch Verknüpfung solcher Schichten aufbauen ("Einzelschichtverfahren"). Dazu gehören neben Ausbreitungsmatrix- (/23/) und Transfermatrixmethode (/24/,/25/), (eine Kritik dieser Verfahren siehe /65/) die im Hinblick auf LEED entwickelte "layer-KKR"-Methode (/26/,/27/). Zum anderen gibt es Anpaßverfahren ("matching"), bei welchen die Wellenfunktionen zunächst für zwei oder mehr Raumbereiche, also wenigstens Außenraum und kristalliner Halbraum, getrennt bestimmt und dann über eine geeignete Anpaßfläche miteinander verbunden werden. Diese Methode kommt am klarsten bei dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Variationsverfahren sowie bei einigen Greenfunktionsverfahren (/28/,/29, Kap.2/,/30/) zum Ausdruck, wird aber auch zusätzlich bei der zuerst genannten Gruppe eingesetzt, um den Außenraum an den Kristall zu koppeln.

Von den neueren Untersuchungen zum Halbraummodell möchte ich insbesondere die Arbeit von Wachutka (/31/) hervorheben, in der ein mathematisch konsistentes Verfahren für die Behandlung von Schichtstrukturen vorgeschlagen wird, sowie die Einbettungs-Potential Methode (/32/), bei welcher die Wirkung des kristallinen Halbraums durch einen im allgemeinen komplexen und energieabhängigen Zusatzterm in der Schrödingergleichung eines Gesamtschichtverfahrens beschrieben wird. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Halbraumverfahren sich bislang auf die Untersuchung der Wellenfunktionen, darunter insbesondere der Oberflächenzustände beschränken, es jedoch (noch) nicht gelungen ist, selbstkonsistente Rechnungen durchzuführen. Eine Ausnahme bilden neben den Untersuchungen am Gelee-Modell lediglich die Rechnungen von Appelbaum und Hamann zur Na(100)-Oberfläche (/33/) und die nach gleichem Konzept durchgeführten Untersuchungen an Si(100) (/34/). Dabei wurde allerdings die Pseudopotential-Näherung sowie die in mathematischer Hinsicht problematische Ausbreitungsmatrixmethode benützt, sodaß sich die Rechnungen nicht auf kompliziertere Materialien wie die Übergangsmetalle ausdehnen liessen und dieser zunächst erfolgversprechend erscheinende Ansatz nicht weiterverfolgt

wurde.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein auf Variationsmethoden gestütztes ab-initio Verfahren für selbstkonsistente Rechnungen mit dem Halbraummodell zu realisieren und am Übergangsmetall Kupfer für eine ideale Oberfläche zu testen. Dabei versuche ich die beim Halbraummodell mögliche qualitative Trennung von Oberflächen- und Volumeneffekten dadurch auszunutzen, daß direkt die durch die Oberfläche bedingten Veränderungen von Elektronendichte und potentieller Energie gegenüber dem kompakten Material bestimmt werden. Dieser Zweiteilung des Problems liegt folgendes Bild zugrunde: Der kristalline Halbraum wird dadurch erzeugt, daß ein unbeschränkter Kristall bei zunächst eingefrorenen Atompositionen und eingefrorener Elektronendichte längs einer Ebene aufgeschnitten und eine der so entstandenen Hälften des Kristalls entfernt wird. Läßt man dann die Bewegung der Elektronen zu, so wird ein Teil von ihnen aus dem Kristall heraustreten, wodurch eine dieser Bewegung entgegengesetzte Dipolbarriere aufgebaut wird, welche schließlich den Austritt der Elektronen stoppt. Zusätzlich tritt, insbesondere bei Metallen, eine Glättung der Oberfläche auf. Eine ebenfalls mögliche Veränderung der Atompositionen wird hier vernachlässigt. Voraussetzung für die gewählte Vorgehensweise ist, daß bereits eine selbstkonsistente Bandstrukturrechnung für den unbeschränkten Kristall vorliegt, deren Ergebnisse an den Stellen herangezogen werden können, wo die Auswirkungen dieses halbumendlichen Hintergrundes ins Spiel kommen. Die Konstruktion der elektronischen Zustände orientiert sich an der von Bross (/35/) gegebenen allgemeinen Beschreibung dieser Zustände im Halbraummodell und erfolgt mit einem Variationsverfahren, dessen grundsätzliche Brauchbarkeit für die Bestimmung von Volumen- (/36/) bzw. Oberflächenzuständen (/37/) im Rahmen dieses Ansatzes bereits demonstriert wurde. Da die Behandlung der Oberflächenzustände ähnlich wie beim Schichtmodell erfolgen kann, liegt das Kernproblem bei dem hier eingeschlagenen Weg im Beitrag der Volumenzustände zu den Oberflächeneffekten und in dem damit zusammenhängenden Abklingverhalten dieser Effekte im kristallinen Halbraum. Bei den Rechnungen von Appelbaum und Hamann wird die Frage des richtigen Abklingverhaltens der (langreichweitigen) Oberflächeneffekte dadurch umgangen, daß explizite Rechnungen nur für einen schmalen Oberflächenbereich (2 Atomlagen) durchgeführt werden, während im übrigen kristallinen Halbraum von vornherein die im unbeschränkten Kristall gültigen Verhältnisse angenommen werden. Angesichts der dadurch überwundenen Schwierigkeiten eine vorteilhafte Vorgehensweise!

An der als Demonstrationsobjekt gewählten Cu(111)–Oberfläche treten keine Rekonstruktionen auf. Darüberhinaus ist die beobachtete Relaxation der obersten Atomlage ziemlich klein; die Verminderung des Lagenabstands gegenüber dem Wert im kompakten Material liegt nach neuesten LEED–Messungen bei etwa 0.7% (/38/). Diese Oberfläche kann daher in sehr guter Näherung mit dem Modell des idealen Halbraums mit idealer und freier Oberfläche behandelt werden, bei welchen die Positionen der Atomkerne bis zu einer adsorbat– und defektfreien Oberfläche gegenüber dem unbeschränkten Kristall unverändert bleiben. Zur Cu(111)–Oberfläche gibt es eine Reihe von Rechnungen die sich zum größten Teil auf die Nachbildung der experimentell (/39/ – /42/) beobachteten Oberflächenzustände beschränken, wobei der Übergang von Metall zum Vakuum mit Hilfe einfacher Modellpotentiale beschrieben wird (/43/ – /46/, /37/). Darüberhinaus wurden die zwei bereits oben erwähnten selbstkonsistenten Untersuchungen im Rahmen des Schichtmodells (/15/, /16/) durchgeführt.

1.2 Lokaler Dichte – Funktional – Formalismus

Die Berücksichtigung der Vielteilcheneffekte beim Elektronengas erfolgt nach dem bei den meisten Bandstrukturechnungen angewendeten Verfahren, dem von Hohenberg, Kohn und Sham (/47/,/48/) entwickelten lokalen Dichte – Funktional – Formalismus. Diese Theorie geht davon aus, daß die Grundzustandsenergie (Grenzwert: $T \rightarrow 0$) eines inhomogenen Elektronengases in einem äußeren statischen Potential als Funktional der Elektronendichte dargestellt werden kann und daß dieses Funktional durch die tatsächliche Elektronendichte n minimiert wird. Das äußere Potential wird hier durch die Atomkerne erzeugt, bzw. durch die Ionenrümpfe, falls nur die äußeren Elektronen in die aktuelle Rechnung einbezogen sind. Die Elektronendichte kann aus den geeignet normierten Lösungen einer Einteilchengleichung konstruiert werden, welche im nicht – relativistischen Fall vom Typ einer Schrödingergleichung ist. Diese enthält die Austausch – Korrelations – Effekte des Elektronengases in Form einer im allgemeinen nicht – lokalen potentiellen Energie V^{xc} , welche hier, dem üblichen Vorgehen folgend, durch ihre lokale Näherung ersetzt wird. Charakterisiert man noch die Menge der besetzten Einteilchenzustände durch die Fermienergie E_F des Systems, so ergibt sich das folgende selbstkonsistent zu lösende Gleichungssystem:

$$(1.1) \quad \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{Cb}(r) + V^{xc}(r) \right\} \psi_i(r) = E_i \psi_i(r)$$

$$\text{mit} \quad \int_{\Omega} |\psi_i(r)|^2 d^3r = 1$$

$$(1.2) \quad n(r) = 2 \sum_i |\psi_i(r)|^2 \Theta(E_F - E_i)$$

$$(1.3) \quad Z(\Omega) = 2 \sum_i \Theta(E_F - E_i)$$

$$(1.4) \quad V^{Cb}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n^{tot}(r')}{|r-r'|} d^3r'$$

welches noch durch dem jeweiligen Problem angepaßte Randbedingungen zu der

Schrödingergleichung (1.1) zu ergänzen ist. Darin ist Ω ein passend gewähltes Gebiet und $Z(\Omega)$ die Zahl der Elektronen in diesem Gebiet; Gl.(1.3) ist eine implizite Gleichung zur Bestimmung der Fermienergie, wobei der Faktor 2 die beiden möglichen Einstellungen des Elektronenspins berücksichtigt. Das äußere Potential wird durch die erzeugenden positiven Ladungen mit der Dichte n^+ beschrieben. Der Zusammenhang zwischen der bei der Berechnung der Coulombenergie V^{Cb} benötigten totalen Ladungsträgerdichte n^{tot} , der zugehörigen Ladungsdichte ρ^{tot} und den Größen n und n^+ ist gegeben durch:

$$(1.5) \quad \rho^{tot}(r) = e n^{tot}(r) = e (n(r) - n^+(r)) ,$$

wobei $e < 0$ die Ladung eines Elektrons bezeichnet. Für die Austausch - Korrelations - Energie V^{xc} sind verschiedene Näherungen bekannt, von denen sich jedoch keine eindeutig hat durchsetzen können. Die in der vorliegenden Arbeit benutzte Formel von Gunnarson und Lundqvist (/50/) ist in Abschnitt 4.2 angegeben. Die Energien E_i und die zugehörigen Wellenfunktionen haben im Rahmen des Dichte - Funktional - Formalismus zunächst keine individuelle Bedeutung. Es läßt sich jedoch zeigen, daß die E_i zumindest in der Nähe der Fermienergie näherungsweise mit Einteilchen - Anregungsenergien übereinstimmen (/49/). Man kann daher mit einiger Berechtigung neben der Elektronendichte n noch weitere ortsabhängige Größen bilden, insbesondere die bei der Untersuchung von Oberflächen wichtige lokale Zustandsdichte:

$$(1.6) \quad N(E, r) = 2 \sum_i |\psi_i(r)|^2 \delta(E - E_i) ,$$

welche mit der Elektronendichte verknüpft ist durch:

$$(1.7) \quad n(r) = \int_{-\infty}^{E_F} N(E, r) dE$$

Die gesamte potentielle Energie V eines Elektrons

$$(1.8) \quad V(r) = V^{Cb}(r) + V^{xc}(r)$$

hat nach klassischer Elektrostatik in einiger Entfernung von einer metallischen Oberfläche die Form

$$(1.9) \quad V(r) \rightarrow V_{vac} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4|z - z_0|} \quad \text{für } |z - z_0| \rightarrow \infty$$

("Bildkraftpotential"), wobei z die Koordinate in Richtung der Oberflächennormalen, z_0 ein geeignet gewählter Bezugspunkt in der Nähe der Oberfläche und V_{vac} das Vakuumniveau der potentiellen Energie ist. Diese Beziehung beruht auf der Polarisation der Kristallelektronen im Oberflächenbereich durch das äußere Elektron und sollte bei richtiger Behandlung der Elektronenkorrelation auch im Rahmen einer quantenmechanischen Theorie erhalten werden; beim lokalen Dichte-Funktional-Formalismus ist das jedoch nicht der Fall (/22/). Für die in der Schrödingergleichung (1.1) verwendete effektive potentielle Energie V folgt vielmehr aus dem exponentiellen Abklingen der Elektronendichte im Außenraum eine entsprechende exponentielle Annäherung der potentiellen Energie an ihr Vakuumniveau. Die Gleichungen (1.1)–(1.4) beschreiben also nur das Verhalten von *Kristallelektronen*, nicht jedoch das Verhalten von Elektronen, die eindeutig vom Kristall getrennt sind. Bei der Durchführung selbstkonsistenter Rechnungen zur elektronischen Struktur von Metalloberflächen ist dieser Gesichtspunkt zunächst unerheblich. Die asymptotische Form (1.8) muß aber dann verwendet werden, wenn es gerade auf den langreichweitigen Anteil der Wechselwirkung ankommt, wie zum Beispiel bei einem in den letzten Jahren diskutierten (/51/,/52/) neuen Typ von Oberflächenzuständen ("Rydbergzustände" oder "Bildkraftzustände").

1.3 Einheiten und Konstanten

In dieser Arbeit werden mit der Ausnahme des einleitenden Kapitels atomare Maßeinheiten (a.u.) verwendet:

$$\text{Längeneinheit: } a_0 = \frac{\hbar^2}{m} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} = 0.529\,177\,\text{\AA}$$

$$\text{Energieeinheit: } E_0 = \frac{1}{2} \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = 1\,\text{Ry} = 13.6058\,\text{eV}$$

Bei diesem in der Festkörperphysik üblichen Vorgehen wird für potentielle Energien V eine etwas andere Umrechnung gewählt als für sonstige Energien E :

$$V_{\text{a.u.}} = (a_0 E_0)^{-1} V \qquad E_{\text{a.u.}} = (a_0^2 E_0)^{-1} E$$

Die erhaltenen Gleichungen sind also nicht mehr Gleichungen zwischen physikalischen Größen, sondern solche zwischen ihren Maßzahlen; sie werden formal durch die Setzung

$$\hbar = 1 \quad , \quad m = \frac{1}{2} \quad , \quad \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 2$$

gewonnen.

Bei den numerischen Rechnungen wurde als Gitterkonstante zugrunde gelegt:

$$a = 2.4152 \cdot (2\sqrt{2}) a_0 = 6.8312 a_0$$

Damit ergibt sich:

Netzebenenabstand in $[111]$ - Richtung

$$d = 3.9440 a_0$$

Oberflächenkoordinate nach Gl. (2.15)

$$z_s = -1.9720 a_0$$

Volumen der dreidimensionalen Elementarzelle

$$|EZ| = 79.6956 a_0^3$$

Fläche der zweidimensionalen Elementarzelle

$$|\overline{EZ}| = 20.2068 a_0^2$$

$(2 \cdot \pi) / a$

$$= 0.9198 a_0^{-1}$$

2. Allgemeine Eigenschaften der Basiszustände und der Elektronendichte

2.1 Geometrie des Halbraums

Gebilde mit planarer Translationssymmetrie können durch Aneinanderfügen mehrerer Einzelschichten erzeugt werden; der Grenzübergang zu unendlich vielen Schichten liefert insbesondere unbeschränkte Kristalle oder kristalline Halbräume. Dabei ist unter einer Einzelschicht der räumliche Bereich $\mathbb{R}^2 \times (z_L, z_R)$ zusammen mit einer zweifach periodischen Anordnung von Atomen in diesem Bereich zu verstehen. Die Koordinaten z_L und z_R beziehen sich auf ein kartesisches Koordinatensystem, welches durch zwei Einheitsvektoren parallel zur Schicht ($\bar{e}_x$ und $\bar{e}_y$) und einen weiteren Einheitsvektor senkrecht zur Schicht ($\bar{e}_z$) gegeben ist. Die Translationssymmetrie der Schicht wird durch das planare direkte Gitter (/53, Kap.1/)

$$(2.1) \quad G_2 := \{ \bar{R} = \ell_1 \bar{a}_1 + \ell_2 \bar{a}_2 \mid \ell_1, \ell_2 \in \mathbb{Z} \}$$

mit den Basisvektoren $\bar{a}_1$ und $\bar{a}_2$ beschrieben. Die primitiven Elementarzellen dieses Gitters seien mit $\overline{EZ}$ bezeichnet; ihr Volumen (Fläche) ist durch das Spatprodukt

$$(2.2) \quad |\overline{EZ}| = \bar{e}_z \cdot (\bar{a}_1 \times \bar{a}_2)$$

gegeben. Zu den Basisvektoren $\{\bar{a}_1, \bar{a}_2\}$ können reziproke Basisvektoren $\{\bar{b}_1, \bar{b}_2\}$ definiert werden (/53, Kap.2/), die den Orthogonalitätsrelationen

$$(2.3) \quad \bar{a}_i \cdot \bar{b}_j = 2\pi \delta_{i,j} \quad i, j \in \{1, 2\}$$

genügen. Das zugehörige reziproke Gitter sowie dessen primitive Elementarzellen seien durch * gekennzeichnet.

$$(2.4) \quad G_2^* := \{ \bar{G} = n_1 \bar{b}_1 + n_2 \bar{b}_2 \mid n_1, n_2 \in \mathbb{Z} \}$$

$$(2.5) \quad |\vec{E}^*| = \frac{(2\pi)^2}{|\vec{E}|}$$

Die wichtigsten Beispiele für die primitiven Elementarzellen sind die durch die Basisvektoren des jeweiligen Gitters aufgespannten Parallelogramme sowie die planare Wigner-Seitz-Zelle ($\overline{WSZ}$) im Fall des direkten Gitters, bzw. die planare Brillouin-Zone ($\overline{BZ}$) im Fall des reziproken Gitters.

Bei begrenzten Schichtsystemen läßt sich im allgemeinen ein räumlicher Bereich angeben, in welchem die wesentlichen Veränderungen lokaler physikalischer Größen auftreten, die den Übergang vom Vakuum zum Innern des Systems kennzeichnen. Dieser Oberflächenbereich wird in der hier gewählten Geometrie durch zwei Ebenen senkrecht zu $\vec{e}_z$ begrenzt, deren z-Koordinaten mit z_v und z_b bezeichnet seien (v = Vakuum, b = "bulk"). Zusätzlich oder auch ersatzweise wird eine weitere zu den genannten Ebenen parallele Ebene bei der Koordinaten z_s betrachtet und kurz als "Oberfläche" bezeichnet (s = "surface"). Die Position der Oberfläche kann willkürlich festgelegt werden, wobei natürlich nur solche Werte für z_s sinnvoll sind, die im Intervall $[z_v, z_b]$ liegen. Bei den hier allein interessierenden Fällen des idealen Halbraums mit idealer und freier Oberfläche bzw. des idealen Kristalls sind alle Schichten gleich, d.h. die Dicke der Einzelschichten

$$(2.6) \quad d := z_R - z_L$$

ist unabhängig von der jeweiligen Schicht und die Translationsgruppe G_2 einer Einzelschicht ist gleichzeitig Translationsgruppe der gesamten Anordnung.

Der ideale Kristall wird aus einer Einzelschicht dadurch erzeugt, daß diese nach beiden Seiten unbeschränkt fortgesetzt wird, wobei benachbarte Schichten durch Translation um einen Vektor $\vec{a}_3$ mit

$$(2.7) \quad \vec{a}_3 = \vec{a}_{3\parallel} + \vec{a}_{3\perp}$$

$$\vec{a}_{3\parallel} = \nu_1 \vec{a}_1 + \nu_2 \vec{a}_2, \quad \vec{a}_{3\perp} = d \cdot \vec{e}_z, \quad \nu_1, \nu_2 \in \mathbb{R}$$

auseinander hervorgehen. Die Komponente dieses Vektors parallel zur erzeugenden Schicht ist im allgemeinen von Null verschieden, weil meist die Atompositionen benachbarter Schichten gegeneinander versetzt sind. Die

Schichtfolge lässt sich aus den Zahlen ν_1 und ν_2 ablesen. Für den in Anhang A.1 beschriebenen Satz von Basisvektoren für einen kubisch flächenzentrierten Kristall mit ausgezeichnete [111]-Richtung gilt: $\nu_1 = -\nu_2 = 1/3$. Demnach ist in diesem Fall die Schichtfolge mit ABCABC... zu bezeichnen. Der Kristall hat die Translationssymmetrie des Raumgitters

$$\begin{aligned} G_3 &= \{ \mathbf{R} = \bar{\mathbf{R}} + \ell_3 \bar{\mathbf{a}}_3 \mid \bar{\mathbf{R}} \in G_2, \ell_3 \in \mathbb{Z} \} \\ (2.8) \quad &= \{ \mathbf{R} = \ell_1 \mathbf{a}_1 + \ell_2 \mathbf{a}_2 + \ell_3 \mathbf{a}_3 \mid \ell_1, \ell_2, \ell_3 \in \mathbb{Z} \} \end{aligned}$$

wobei $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ und $\mathbf{a}_3$ die konventionellen primitiven Basisvektoren zum jeweiligen Bravais-Gitter sind. Die Äquivalenz der beiden Sätze von Basisvektoren wird z.B. in /54/ gezeigt: Geht man von dem durch die Vektoren $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ und $\mathbf{a}_3$ aufgespannten Gitter aus, so läßt sich mit dem Euklidischen Algorithmus (/55, S.56/) zu jeder beliebigen Ebene durch 3 (und damit durch unendlich viele) Gitterpunkte ein weiterer Satz von Basisvektoren $\{\bar{\mathbf{a}}_1, \bar{\mathbf{a}}_2, \bar{\mathbf{a}}_3\}$ dieses Gitters konstruieren, der dadurch ausgezeichnet ist, daß $\bar{\mathbf{a}}_1$ und $\bar{\mathbf{a}}_2$ in der gewählten Ebene liegen. Die Vektoren $\mathbf{R}$ können auch als Ortsvektoren der Gitterpunkte interpretiert werden, wenn man den Vektor $\mathbf{R} = 0$ mit dem Ursprung des Koordinatensystems identifiziert. Im Fall von Kupfer ist jedem Gitterpunkt ein Atom zuzuordnen, sodaß hier $\mathbf{R}$ zusätzlich die Koordinaten der Atomkerne beschreibt. Die primitiven Elementarzellen EZ des Gitters G_3 , darunter insbesondere die Wigner-Seitz-Zelle (WSZ), haben das Volumen

$$(2.9) \quad |EZ| = \mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) = \bar{\mathbf{a}}_{3\perp} \cdot (\bar{\mathbf{a}}_1 \times \bar{\mathbf{a}}_2) \quad .$$

Das zu G_3 gehörige reziproke Gitter ist gegeben durch

$$(2.10) \quad G_3^* := \{ \mathbf{G} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3 \mid n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} \} \quad ,$$

wobei die reziproke Basisvektoren $\{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$ die Orthogonalitätsrelationen

$$(2.11) \quad \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{i,j} \quad i, j \in \{1, 2, 3\}$$

erfüllen; seine primitiven Elementarzellen, darunter insbesondere die Brillouin-Zone (BZ), haben das Volumen

$$(2.12) \quad |\mathbf{E}\mathbf{Z}^*| = \frac{(2\pi)^3}{|\mathbf{E}\mathbf{Z}|}$$

Der ideale kristalline Halbraum wird aus einer Einzelschicht dadurch erzeugt, daß diese nach einer Seite hin unbeschränkt wiederholt wird, wobei das Verhältnis benachbarter Schichten durch den oben beschriebenen Vektor $\bar{\mathbf{a}}_3$ bestimmt ist. Für das Halbraumproblem sind nun Basisvektoren und Elementarzellen so zu wählen, daß sie einerseits die planare Translationssymmetrie des Gesamtproblems zum Ausdruck bringen und andererseits die Beschreibung der Gitter G_3 und G_3^* erlauben. Für das direkte Gitter können wegen Gl. (2.8) die Basisvektoren $\{\bar{\mathbf{a}}_1, \bar{\mathbf{a}}_2, \bar{\mathbf{a}}_3\}$ verwendet werden. Nimmt man an, daß die kristalline Substanz den "positiven" Halbraum ausfüllt, so ist deren Gitter gegeben durch:

$$(2.13) \quad G_3^+ := \{\mathbf{R} = \bar{\mathbf{R}} + \ell_3 \bar{\mathbf{a}}_3 \mid \bar{\mathbf{R}} \in G_2, \ell_3 \in \mathbb{N}_0\}$$

Gelegentlich ist es zweckmässig, auch das gegenüber dem unbeschränkten Kristall "fehlende" Gitter G_3^- zu betrachten.

$$(2.14) \quad G_3^- := G_3 - G_3^+ = \{\mathbf{R} = \bar{\mathbf{R}} - \ell_3 \bar{\mathbf{a}}_3 \mid \bar{\mathbf{R}} \in G_2, \ell_3 \in \mathbb{N}\}$$

Man beachte, daß G_3^+ und G_3^- im Gegensatz zu G_3 keine Gruppeneigenschaft besitzen, also keine Gitter im konventionellen Sinne sind. Es liegt nun nahe, als Oberfläche die durch

$$(2.15) \quad z_s = -\frac{d}{2}$$

bestimmte Ebene in der Mitte zwischen zwei Netzebenen des unbeschränkten Kristalls zu wählen. Sie ist mit der Grenze der obersten Einzelschicht des kristallinen Halbraums identisch, wenn die Einzelschichten symmetrisch zu ihren Gitterpunkten angeordnet werden. Im Fall von Kupfer wird die oberste Atomlage durch die Ebene $z = 0$ beschrieben. Eine geeignete Elementarzelle für G_3^+ , G_3^- und G_3 und damit für die Beschreibung der Verhältnisse im kristallinen Halbraum ist die senkrechte Säule

$$(2.16) \quad \Omega_0 := \bar{\mathbf{E}}\mathbf{Z} \times (z_L, z_R) \quad \text{mit} \quad |\Omega_0| = |\mathbf{E}\mathbf{Z}|$$

Bei Betrachtung des Gesamtproblems ist jedoch zu berücksichtigen, daß dieses nur die durch die Gruppe G_2 beschriebene Translationssymmetrie hat; die

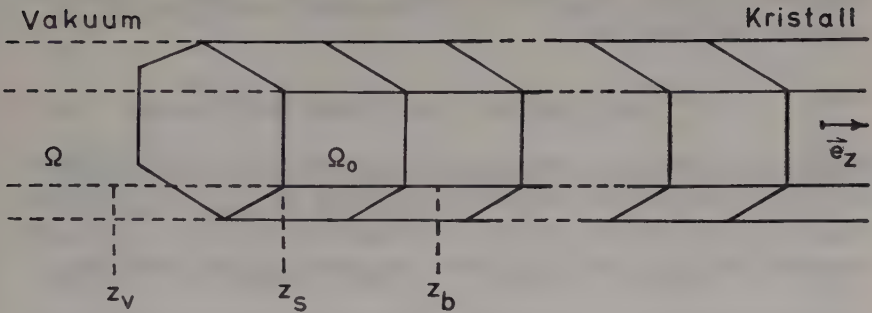


Abb. 2.1

Elementarzelle beim Halbraumproblem

zugehörige, mit Ω_0 verträgliche, Elementarzelle ist die unendliche senkrechte Säule:

$$(2.17) \quad \Omega := \vec{E} \times (-\infty, +\infty)$$

Zum Aufbau des reziproken Gitters G_3^* werden die Basisvektoren $\{\bar{b}_1, \bar{b}_2\}$ durch einen zur Oberfläche senkrechten Vektor $\bar{b}_3$ gemäß

$$(2.18) \quad \bar{b}_3 := \frac{2\pi}{|\vec{E}|} (\bar{a}_1 \times \bar{a}_2) \quad , \quad |\bar{b}_3| = \frac{2\pi}{d}$$

ergänzt. Die gestrichenen Vektoren erfüllen dann die Relationen:

$$(2.19) \quad \begin{aligned} \bar{a}_i \cdot \bar{b}_j &= 2\pi \delta_{i,j} \quad i \in \{1,2\} \quad , \quad j \in \{1,2,3\} \\ \bar{a}_3 \cdot \bar{b}_j &= 2\pi \nu_j \quad i \in \{1,2\} \end{aligned}$$

und die Ausnützung der in Gl. (2.8) ausgedrückten Äquivalenz liefert:

$$(2.20) \quad G_3^* = \{G = \bar{G} + (n_3 - \frac{\bar{G} \cdot \bar{a}_3}{2\pi}) \bar{b}_3 \mid \bar{G} \in G_2^*, n_3 \in \mathbb{Z}\}$$

Man kann also $\{\bar{b}_1, \bar{b}_2, \bar{b}_3\}$ als Basisvektoren des Gitters G_3^* auffassen, wobei allerdings zu beachten ist, daß es keine Basisvektoren im konventionellen Sinne

sind, da lediglich $\bar{b}_3$, nicht aber $\bar{b}_1$ und $\bar{b}_2$, ein Vektor des Gitters G_3^* ist. Insbesondere führen diese Vektoren wieder auf eine primitive "senkrechte" Elementarzelle, nämlich auf

$$(2.21) \quad \Omega_0^* = \bar{E}\bar{Z}^* \times \left(-\frac{\pi}{d}, \frac{\pi}{d}\right) \quad \text{mit} \quad |\Omega_0^*| = |\bar{E}\bar{Z}^*| .$$

Wiederum ist wegen der auf die Gruppe G_2 beschränkten Translationssymmetrie nur die am planaren Gitter orientierte Elementarzelle (hier $\bar{E}\bar{Z}^*$) von allgemeiner Bedeutung für das Halbraumproblem. Die Bedeutung der Zelle Ω_0^* liegt darin, daß sie als Grundgebiet für die Diskussion der Volumenzustände dienen kann.

Die Punktsymmetrie von dreidimensionalen Objekten mit planarer Translationsymmetrie ist umfassend untersucht und führt auf insgesamt 80 Schichtgruppen (/56, Kap. 2.7.4/) gegenüber den 230 Raumgruppen für den unbeschränkten Kristall. Im Zusammenhang mit kristallinen Halbräumen sind jedoch nur solche Punktoperationen zulässig, welche eine zur Oberfläche senkrechte Achse fest lassen. Die dieser Bedingung noch genügenden 17 Schichtgruppen entsprechen den 17 Symmetriegruppen für zweidimensionale Objekte mit planarer Translationsymmetrie. Die Symmetrie von Halbräumen ist demnach nicht nur geringer als die des unbeschränkten Kristalls, sondern in der Regel auch geringer als die endlicher Schichtsysteme (insbesondere von Einzelschichten). Die Punktgruppe des idealen Kupfer-Halbraums mit (111)-Oberfläche ist die Gruppe C_{3v} (Bezeichnung nach Schönflies); sie enthält 6 Elemente, welche zu einer 3-zähligen Drehachse sowie zu 3 Spiegelebenen gehören.

2.2 Verallgemeinerte Blochfunktionen und komplexe Bandstruktur

2.2.1 Blochfunktionen mit komplexem Ausbreitungsvektor

Bei einem unbeschränkten idealen Kristall folgt aus der dreifachen Periodizität der potentiellen elektronischen Energie V^∞

$$(2.22) \quad V^\infty(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V^\infty(\mathbf{r}) \quad \mathbf{r} \in \mathbb{R}^3, \quad \mathbf{R} \in G_3$$

daß die gemäß

$$(2.23) \quad T_{\mathbf{R}} \varphi(\mathbf{r}) := \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

definierten Translationsoperatoren $T_{\mathbf{R}}$ mit dem Hamiltonoperator $H^\infty = -\Delta + V^\infty$ des Problems vertauschen. Die Lösungen der Schrödingergleichung

$$(2.24) \quad (H^\infty - E) \varphi = 0$$

werden durch

$$(2.25) \quad \int_{EZ} |\varphi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} = 1$$

normiert und lassen sich durch die Quantenzahlen $(n, \mathbf{k})$ klassifizieren, wenn man sie der Blochbedingung (/57/)

$$(2.26) \quad \varphi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \varphi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \mathbf{r} \in \mathbb{R}^3, \quad \mathbf{R} \in G_3$$

unterwirft. Der Ausbreitungsvektor $\mathbf{k}$ benennt die zugehörige irreduzible Darstellung der Translationsgruppe G_3 und ist auf eine Elementarzelle des reziproken Gitters zu beschränken ("wiederholtes Zonenschema"). Dementsprechend genügt es wegen Gl. (2.26) auch im Ortsraum eine Elementarzelle zu betrachten. Ist z.B. die auf die Wigner-Seitz-Zelle eingeschränkte Wellenfunktion bekannt, so sind ihre Werte im ganzen Raum festgelegt. Dies wird besonders augenfällig, wenn man die Blochfunktionen in der Form

$$(2.27) \quad \varphi_{n,k}(r) = e^{ikr} \tilde{u}_{n,k}(r)$$

darstellt, wobei $\tilde{u}_{n,k}$ eine Funktion mit der Periodizität des Gitters G_3 ist.

Um dieses Konzept der Blochfunktionen für die Beschreibung des asymptotischen Verhaltens der Wellenfunktionen beim Halbraumproblem nutzbar zu machen, muß es in zweierlei Hinsicht verändert bzw. verallgemeinert werden. Zum einen ist eine willkürlich ausgezeichnete Richtung, gegeben durch einen Einheitsvektor $\bar{e}_z$, einzuführen, welcher später mit der negativen Oberflächennormalen identifiziert wird. Zum anderen sollen zusätzlich solche Wellenfunktionen ermöglicht werden, die beim Fortschreiten in dieser Richtung asymptotisch gegen Null gehen und dadurch das Abklingen von Oberflächeneffekten im kristallinen Halbraum beschreiben können ("evanescent waves"). Solche verallgemeinerten Blochfunktionen erhält man, wenn man Ausbreitungsvektoren mit einer komplexwertigen Komponenten zuläßt, d.h. Vektoren k , die einer oberflächenangepaßten komplexen reziproken Elementarzelle EZ_C^* entstammen.

$$(2.28) \quad EZ_C^* := \{k = k_{||} + k_{\perp} \bar{e}_z \mid k_{||} \in \overline{EZ}^*, k_{\perp} \in \mathbb{C}, |\operatorname{Re} k_{\perp}| \leq \frac{\pi}{d}\}$$

Das verallgemeinerte Bandstrukturproblem kann dann bei Hinzuziehung der zur Schrödingergleichung (2.24) adjungierten Gleichung folgendermaßen definiert werden: Suche ein Paar von komplexwertigen Funktionen $(c_{n,k}^*, b_{n,k})$ mit $k \in EZ_C^*$, welche Lösungen der Schrödingergleichung sind gemäß:

$$(2.29) \quad (H^{\infty} - E_n(k)) b_{n,k} = 0$$

$$(2.30) \quad (H^{\infty} - E_n(k)) c_{n,k}^* = 0 \quad ,$$

normiert werden durch

$$(2.31) \quad \int_{EZ} c_{n,k}^*(r) b_{n,k}(r) d^3r = 1$$

und die verallgemeinerten Blochbedingungen

$$(2.32) \quad b_{n,k}(r+R) = e^{ikR} b_{n,k}(r)$$

$$(2.33) \quad c_{n,k}^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} c_{n,k}^*(\mathbf{r})$$

erfüllen. Dies schließt offenbar als Spezialfall den Fall reeller Ausbreitungsvektoren ein, wobei dann $c_{n,k}^* = b_{n,k}^*$ zu setzen ist. Im folgenden werden beide Typen von Funktionen gemäß $b_{n,k} = \tilde{\varphi}_{n,k}$ und $c_{n,k}^* = \tilde{\varphi}_{n,k}^*$ wieder mit dem Symbol $\tilde{\varphi}$ bezeichnet.

Die Operatoren H und T_R einerseits, sowie ihre Adjungierten $H^\dagger$ und $T_R^\dagger$ andererseits haben nun unterschiedliche Definitionsbereiche, sodaß sie nicht mehr selbstadjungiert bzw. unitär sind. Dementsprechend sind die Eigenwerte $E_n(\mathbf{k})$ des Hamiltonoperators im allgemeinen komplex und die Eigenwerte $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}$ der Translationsoperatoren haben im allgemeinen einen von 1 verschiedenen Betrag. Die sich daraus ergebenden Verhältnisse sind in den Arbeiten von Blount (/58, App.C/) und Heine (/59/) zusammengefaßt. Dort wird eine zur oben gewählten äquivalente Formulierung des Bandstrukturproblems benutzt, die von der Darstellung (2.27) der (verallgemeinerten) Blochfunktionen ausgeht. Die stationären Lösungen der Schrödingergleichung werden durch die Forderung bestimmt, daß ihre gitterperiodischen Anteile $\tilde{u}_{n,k}$ Eigenfunktionen des anhermiteschen Operators

$$(2.34) \quad H_k := -\Delta - 2i\mathbf{k}\nabla + \mathbf{k}^2 + V^\infty$$

sind. Man erhält zu jedem $\mathbf{k} \in E\mathbb{Z}_C^*$ eine abzählbare Menge von diskreten komplexen Energieeigenwerten $E_n(\mathbf{k})$ von höchstens endlicher Vielfachheit, die mittels des Bandindex $n \in \mathbb{N}$ zum Beispiel gemäß

$$(2.35) \quad \operatorname{Re} E_1 \leq \operatorname{Re} E_2 \leq \dots$$

nummeriert werden können. Die Funktionen $k_\perp \mapsto E_n(k_\parallel, k_\perp)$ ("komplexe Bandstruktur") ändern sich überall stetig mit $k_\perp$; soweit keine Entartung vorliegt, sind sie sogar (lokal) analytisch mit schlimmstenfalls algebraischen Singularitäten. Dies gilt insbesondere in der Nähe der reellen $k_\perp$ -Achse, sodaß die komplexe Bandstruktur als analytische Fortsetzung der reellen Bandstruktur bezüglich $k_\perp$ angesehen werden kann. Die auftretenden Singularitäten sind typischerweise Wurzelsingularitäten; Singularitäten höherer Ordnung können zwar nicht ausgeschlossen werden, sind aber doch unwahrscheinlich in dem Sinne, daß sie bei kleinen Störungen des Kristalls verschwinden (/60/). Die komplexen $k_\perp$ -Werte, bei denen Singularitäten auftreten, sind Verzweigungspunkte, wo verschiedene Bänder der komplexen Bandstruktur miteinander verbunden sind.

Zur Beschreibung physikalischer Zustände werden nur solche verallgemeinerten Blochwellen herangezogen, die zu reellen Energien gehören. Diese komplexe Bandstruktur im engeren Sinne wird gebildet durch die Gesamtheit der Funktionen

$$(2.36) \quad k_{\perp} \mapsto E_n(k_{\parallel}, k_{\perp}) \quad ; \quad \operatorname{Im} E_n(k_{\parallel}, k_{\perp}) = 0, \quad k \in EZ_C^* .$$

Bei festgehaltenem $k_{\parallel}$ beschreiben sie ein System von "reellen Linien" (/59/) über der komplexen $k_{\perp}$ -Ebene, welches insbesondere die reelle Bandstruktur einschließt. Sieht man von letzterer ab, so haben die reellen Linien typischerweise folgenden Verlauf: Sie verlassen die reelle $k_{\perp}$ -Achse in einem Sattelpunkt der komplexen Bandstruktur (Extremum der reellen Bandstruktur) und laufen nach Unendlich oder kehren zu ihr zurück, nachdem sie um einen Verzweigungspunkt gegangen sind. Es können also beliebig große Energien auftreten, wenn nur $\operatorname{Im} k_{\perp}$ genügend groß wird. Daneben gibt es noch geschlossene Schleifen, die ganz im Komplexen liegen.

2.2.2 Symmetrie der komplexen Bandstruktur

Die von der speziellen Kristallstruktur unabhängigen Symmetrien der komplexen Bandstruktur erhält man durch Diskussion der in den Gl. (2.32)–(2.33) zum Ausdruck kommenden Adjunktionsbeziehung sowie des Zeitumkehroperators. Dieser antilineare Operator vertauscht mit dem Hamiltonoperator und ist bei Vernachlässigung des Elektronenspins gegeben durch:

$$(2.37) \quad K_0 \varphi(r) := \varphi(r)^*$$

Bei geeigneter Nummerierung der Bänder folgt dann

$$(2.38) \quad E_n(k)^* = E_n(-k^*)$$

(Zeitumkehrentartung), sowie

$$(2.39) \quad E_n(k)^* = E_n(k^*) .$$

Die Kombination dieser beiden Gleichungen führt auf das aus der Theorie der

reellen Bandstruktur bekannte Kramersche Theorem, welches dort mit der Zeitumkehrerartung identisch ist:

$$(2.40) \quad E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k})$$

Falls keine weitere Entartung vorliegt, gelten bei geeigneter Festsetzung der Phasenfaktoren die zu Gl. (2.38)–(2.39) analogen Gleichungen für die Wellenfunktionen:

$$(2.41) \quad \varphi_{n,\mathbf{k}}^* = \varphi_{n,-\mathbf{k}}$$

$$(2.42) \quad \bar{u}_{n,\mathbf{k}} = \bar{u}_{n,\mathbf{k}}^*$$

Bei Entartung sind die Gleichungen (2.41)–(2.42) sinngemäß für passend gewählte Basisfunktionen des Raums der Wellenfunktionen zur betrachteten Energie anzusetzen.

Von den Symmetrioperationen der Punktgruppe G_0^3 (/61/, Kap. 2.1.6) des dreidimensionalen unbeschränkten Kristalls ist hinsichtlich der komplexen Bandstruktur nur die Untergruppe

$$(2.43) \quad G_{0,c}^3 := \{S \in G_0^3 \mid S\bar{\mathbf{e}}_z = \bar{\mathbf{e}}_z\}$$

zu berücksichtigen, welche eine Gerade parallel zur ausgezeichneten Richtung unverändert läßt. (Die übrigen Operationen würden den Imaginärteil des Ausbreitungsvektors $\mathbf{k}$ verändern.) Die Wirkung der Punktoperationen S auf Wellenfunktionen sei definiert gemäß:

$$(2.44) \quad S \varphi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) := \varphi_{n,\mathbf{k}}(S^{-1} \mathbf{r}) \quad \text{für } S \in G_0^3.$$

Die Vertauschbarkeit der Operationen S mit dem Hamiltonoperator H^∞ liefert für die (komplexen) Energien die Beziehung

$$(2.45) \quad E_n(S\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}) \quad \text{für } S \in G_{0,c}^3.$$

Die Eigenfunktionen zu einem festen Eigenwert $E_n(\mathbf{k})$ spannen einen Darstellungsraum für eine irreduzible Darstellung der "kleinen Gruppe" $G_{0,c}^3(\mathbf{k})$ des

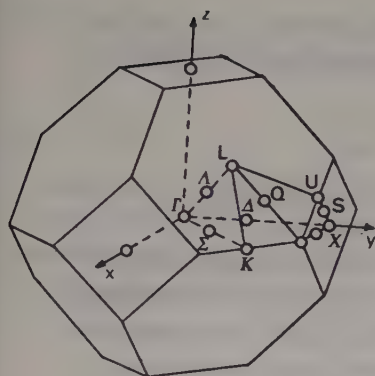
komplexen Ausbreitungsvektors $\mathbf{k}$ (/61, Kap. 3/)

$$\begin{aligned}
 G_{0,c}^3(\mathbf{k}) &:= \{ \mathbf{S} \in G_{0,c}^3 \mid \mathbf{S}\mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_S, \mathbf{G}_S \in G_3^* \} \\
 (2.46) \qquad &= G_0^3(\mathbf{k}_{||} + \mathbb{R}\bar{\mathbf{e}}_z)
 \end{aligned}$$

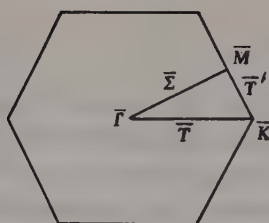
auf. Diese hängt wegen der Invarianz der $\bar{\mathbf{e}}_z$ -Richtung allein von der Komponente $\mathbf{k}_{||}$ des Ausbreitungsvektors parallel zu der durch $\bar{\mathbf{e}}_z$ bestimmten fiktiven Oberfläche ab und ist mit der kleinen Gruppe $G_0^3(\gamma)$ eines allgemeinen *reellen* Punktes auf der Geraden $\gamma = \mathbf{k}_{||} + \mathbb{R}\bar{\mathbf{e}}_z$ identisch. Die verallgemeinerten Blochlösungen sowie die zugehörigen reellen Linien der komplexen Bandstruktur können daher nach den aus der Theorie des unbeschränkten Kristalls bekannten irreduziblen Darstellungen von $G_0^3(\gamma)$ (/62/, /63/) klassifiziert werden. Der Übergang von einer Geraden mit niedrigerer Symmetrie zu einer mit höherer Symmetrie bedingt häufig einen Schnitt reeller Linien, für den dieselben Kompatibilitätsbedingungen (/62, Kap. 5.1/) wie bei der reellen Bandstruktur gelten. Entsprechendes gilt für den Fall, daß auf einer Geraden Punkte liegen, welche für reelle $\mathbf{k}$ -Vektoren eine höhere Symmetrie aufweisen. Für einen kubisch flächenzentrierten Kristall mit ausgezeichneter [111]-Richtung ist der Zusammenhang zwischen der Punktsymmetrie der komplexen Bandstruktur und der der reellen Bandstruktur in Abb. 2.2 veranschaulicht, welche die Lage der Geradenstücke $\mathbf{k}_{||} + (-\pi/d, \pi/d)\bar{\mathbf{e}}_z$ relativ zur konventionellen Brillouin-Zone zeigt. Für letztere werden die Bezeichnungen der hochsymmetrischen Punkte und Richtungen nach (/63/) verwendet, während die Geradenstücke durch die daraus abgeleiteten Symbole (/64/) für ihre Projektion auf die fiktive Oberfläche bezeichnet sind.

2.2.3 Oberflächenangepaßte Parametrisierung der Blochfunktionen

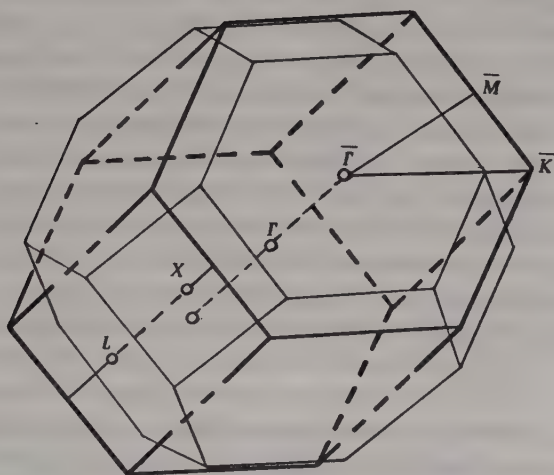
Durch Einführung einer Oberfläche wird die Translationssymmetrie des unbeschränkten idealen Kristalls in Richtung der Oberflächennormalen gebrochen. Die Wellenfunktionen des entstehenden Systems sind also sicher keine Eigenfunktionen der mit dieser Richtung verbundenen Translationsoperatoren. Im Hinblick auf diese Situation soll neben der in Abschnitt 2.2.1 betrachteten Parametrisierung der (verallgemeinerten) Blochfunktionen durch Bandindex und Ausbreitungsvektor (Funktionen $\tilde{\varphi}$) eine oberflächenangepaßte Parametrisierung (Funktionen φ) betrachtet werden, die auf die Komponente $\mathbf{k}_{\perp}$ des Ausbreitungsvektors verzichtet



konventionelle Brillouin - Zone



planare Brillouin - Zone



oberflächenangepaßte Brillouin - Zone

Abb. 2.2

Zusammenhang zwischen oberflächenangepaßter und konventioneller Brillouin - Zone für die (111) - Oberfläche eines kubisch flächenzentrierten Kristalls

und statt dessen die Energie E der Wellenfunktion benützt. Mit der Oberfläche ist hier eine willkürlich ausgezeichnete Ebene im unbeschränkten Kristall gemeint.

$$(2.47) \quad \varphi_{\nu, \vec{k}, E} = \tilde{\varphi}_{n, \mathbf{k}}$$

Dabei ist der planare Ausbreitungsvektor $\vec{k}$ mit der Komponenten $\mathbf{k}_{\parallel}$ des Vektors $\mathbf{k}$ parallel zur Oberfläche zu identifizieren. Im übrigen ergibt sich der Zusammenhang daraus, daß die komplexe Bandstruktur im engeren Sinne für festgehaltenes $\mathbf{k}_{\parallel}$, abgesehen von einigen Ausnahmepunkten, durch ein abzählbares System streng monotonen Funktionen ("Bandabschnitte")

$$(2.48) \quad \hat{E}_{n, \mathbf{k}_{\parallel}, m} : K_{n, \mathbf{k}_{\parallel}, m} \ni k_{\perp} \mapsto E = E_n(k_{\parallel}, k_{\perp})$$

mit $n, m \in \mathbb{N}$ und

$$(2.49) \quad \frac{\partial E_n}{\partial k_{\perp}}(\mathbf{k}_{\parallel}, k_{\perp}) \neq 0$$

beschrieben werden kann. Die Definitionsbereiche $K_{n, \mathbf{k}_{\parallel}, m}$ der jeweiligen Funktionen sind die Projektionen geeigneter Abschnitte reeller Linien auf die komplexe $k_{\perp}$ -Ebene. Die Ausnahmepunkte sind diejenigen $k_{\perp}$ -Werte, in denen die Ableitung in Gl. (2.49) nicht definiert ist (Punkte mit Entartung, Singulärstellen der komplexen Bandstruktur), sowie die Extrema der reellen Bandstruktur, für welche diese Ableitung den Wert Null hat. Wegen (2.49) existieren Umkehrfunktionen zu den $\hat{E}_{n, \mathbf{k}_{\parallel}, m}$, deren Definitionsbereiche $K_{n, \mathbf{k}_{\parallel}, m}^{-1} \subset \mathbb{R}$ sich teilweise überlappen und insgesamt die reelle Achse überdecken; die Randpunkte der Intervalle $K_{n, \mathbf{k}_{\parallel}, m}^{-1}$ bilden Ausnahmepunkte auf der Energieachse. Für jede Energie $E \in \mathbb{R}$, die nicht mit einem der Ausnahmepunkte zusammenfällt, läßt sich eine abzählbar unendliche Menge von (komplexen) $k_{\perp}$ -Werten finden, für die je ein Energieband den vorgegebenen Wert annimmt. Für die Ausnahmepunkte erhält man dasselbe Resultat durch eine Grenzwertüberlegung. Die Nummer ν eines $k_{\perp}$ -Wertes sei durch eine geeignet gewählte Abzählung r gegeben:

$$(2.50) \quad \nu = r_{\vec{k}, E; n, m} \quad \nu, n, m \in \mathbb{N}$$

Schränkt man die obigen Überlegungen auf die reelle Bandstruktur ein, so existiert zu vorgegebenen Werten des Bandindex n und des Vektors $\mathbf{k}_{\parallel}$ eine lediglich endliche Zahl $M(n, \mathbf{k}_{\parallel})$ von Bandabschnitten. Die Intervalle $K_{n, \mathbf{k}_{\parallel}, m}^{-1}$ sind

in einem Intervall der Form $[E_{\min}, \infty)$ enthalten, welches jedoch in der Regel nicht vollständig überdeckt wird. Die Abbildung

$$(2.51) \quad k_{\parallel} \mapsto \bigcup_{n=1}^{\infty} \bigcup_{m=1}^{M(n, k_{\parallel})} K_{n, k_{\parallel}, m}^{-1} \quad \text{mit } k_{\parallel} \in \mathbb{R}^*$$

wird als "projizierte Bandstruktur" bezeichnet.

Für jede Energie $E \in \mathbb{R}$, die nicht mit einem der Ausnahmepunkte zusammenfällt oder in einer Bandlücke der projizierten Bandstruktur liegt, sowie für $\bar{k} \in \mathbb{R}^2$ existieren $2\sigma(\bar{k}, E)$ reelle $k_{\perp}$ -Werte aus dem Intervall $[-\pi/d, \pi/d]$, an welchen je ein Bandabschnitt die vorgegebene Energie annimmt; an σ Stellen ist die Ableitung $\partial E_n / \partial k_{\perp}$ negativ und an den übrigen σ Stellen ist sie positiv (35/, 165, Anhang 8/). Der Beweis dieser Aussage stützt sich darauf, daß die Ableitung $\partial E_n / \partial k_{\perp}$ als Wahrscheinlichkeitsstrom der zugehörigen Blochfunktion in Richtung der Oberflächennormalen aufgefaßt werden kann (vgl Abschnitt 2.2.4). Blochfunktionen mit negativer Komponente des Wahrscheinlichkeitsstromes sind in der hier gewählten Geometrie "einlaufende" Wellen, solche mit positiver Komponente sind "auslaufende" (bzw. an der Oberfläche reflektierte) Wellen; die beiden Typen von Funktionen werden auch als "propagierend" bezeichnet. Für Energien E , die in eine Bandlücke der projizierten Bandstruktur fallen, sei $\sigma(\bar{k}, E) = 0$ gesetzt. In der Umgebung eines Minimums der reellen Bandstruktur wächst die Zahl der Blochfunktionen mit ansteigender Energie von einem Wert 2σ über $2\sigma + 1$ auf $2(\sigma + 1)$; in der Umgebung eines Maximums sind die Verhältnisse entsprechend. Unter den $2\sigma + 1$ Blochfunktionen im Extremum sind 2σ im obigen Sinne propagierende Wellen, sowie eine, deren Wahrscheinlichkeitsstrom in Richtung der Oberflächennormalen Null ist.

Die (verallgemeinerten) Blochfunktionen zu vorgegebenem planaren Ausbreitungsvektor und vorgegebener Energie lassen sich also fast überall nach folgendem Schema abzählen:

- einlaufende Wellen: $\frac{\partial E_n}{\partial k_{\perp}}(\bar{k}, k_{\perp}^{(\nu)}(\bar{k}, E)) < 0 \quad \nu = 1, \dots, \sigma(\bar{k}, E)$
- auslaufende Wellen: $\frac{\partial E_n}{\partial k_{\perp}}(\bar{k}, k_{\perp}^{(\nu)}(\bar{k}, E)) > 0 \quad \nu = \sigma + 1, \dots, 2\sigma$
- verallgemeinerte Wellen: $\text{Im } k_{\perp}^{(\nu)}(\bar{k}, E) \neq 0 \quad \nu = 2\sigma + 1, \dots$

Die auf der Zeitumkehrsymmetrie beruhende Beziehung (2.41) legt nahe, die Abzählung r so zu wählen, daß speziell für die propagierenden Blochfunktionen die Beziehungen

$$(2.52) \quad \begin{aligned} K_0 \varphi_{\nu, \vec{k}, E} &= \varphi_{\nu, \vec{k}, E}^* = \varphi_{\nu + \sigma, -\vec{k}, E} \\ K_0 \varphi_{\nu + \sigma, \vec{k}, E} &= \varphi_{\nu + \sigma, \vec{k}, E}^* = \varphi_{\nu, -\vec{k}, E} \end{aligned} \quad \nu = 1, \dots, \sigma$$

gelten. Für die verallgemeinerten Blochfunktionen gelte analog:

$$(2.53) \quad K_0 \varphi_{\nu + 2\sigma, \vec{k}, E} = \varphi_{\nu + 2\sigma, \vec{k}, E}^* = \varphi_{\nu + 2\sigma, -\vec{k}, E} \quad \nu \in \mathbb{N}$$

Man beachte, daß bei Anwendung des Zeitumkehroperators aus der *einlaufenden* Funktion φ die *auslaufende* Funktion $K_0 \varphi = \varphi^*$ hervorgeht (und umgekehrt). Demgegenüber enthalten die mit den Punktoperationen der Gruppe $G_{0,c}^3$ verbundenen Transformationsgleichungen wegen der Invarianz der $\vec{e}_z$ -Richtung lediglich Blochfunktionen je eines Typs, was eine Abzählvorschrift nach dem Muster von Gl. (2.53) nahelegt.

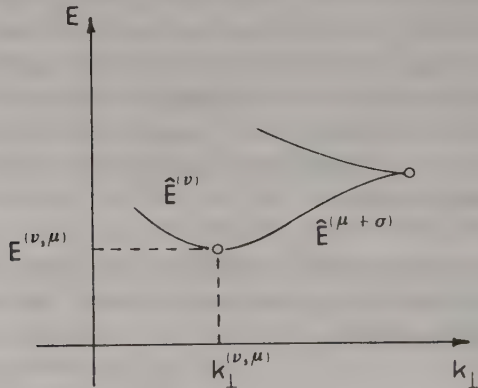


Abb. 2.3

Bandabschnitte und lokale Extrema der reellen Bandstruktur (schematisch)

$\nu, \mu \in \{1, \dots, \sigma\}$

2.2.4 Stromnormierung

Eine wichtige Beziehung für die Wahrscheinlichkeitsströme der (verallgemeinerten) Blochfunktionen läßt sich ähnlich wie bei den gewöhnlichen Blochfunktionen aus der Schrödingergleichung gewinnen. Seien $\varphi_{\nu,E} = \tilde{\varphi}_{n,\vec{k},k}^{(\nu)}(\vec{k},E)$ und $\varphi_{\mu,E'} = \tilde{\varphi}_{n',\vec{k},k}^{(\mu)}(\vec{k},E')$ zwei Lösungen mit gleichem planarem Ausbreitungsvektor $\vec{k}$ zu benachbarten reellen Energien E und E'

$$(2.54) \quad H^{\infty} \varphi_{\nu,E} = E \varphi_{\nu,E} \quad , \quad H^{\infty} \varphi_{\mu,E'} = E' \varphi_{\mu,E'} \quad .$$

Die Eigenschaft "benachbart" soll bedeuten, daß im Intervall $[E, E']$ keine Ausnahmepunkte liegen und somit keine Schwierigkeiten beim Grenzübergang $E' \rightarrow E$ auftreten. Die Gleichungen (2.54) führen nach Integration über die Elementarzelle Ω_0 sowie Ausnutzung der Greenschen Formel und der Blochbedingungen auf die Beziehung:

$$(2.55) \quad \{1 - e^{-i(k_{\perp}^{(\nu)} - k_{\perp}^{(\mu)*})d}\} \int_{\mathbb{E}\mathbb{Z}} \varphi_{\mu,E'}^* \partial_z \varphi_{\nu,E} - \partial_z \varphi_{\mu,E'}^* \varphi_{\nu,E} \\ = (E' - E) \int_{\Omega_0} \varphi_{\mu,E'}^* \varphi_{\nu,E} \quad ,$$

wobei ∂_z die Ableitung in Richtung der $\vec{a}_z$ -Achse bezeichnet. Im Fall $E = E'$ folgt unmittelbar die Orthogonalitätsrelation:

$$(2.56) \quad \frac{1}{i} \int_{\mathbb{E}\mathbb{Z}} \varphi_{\mu,E}^* \partial_z \varphi_{\nu,E} - \partial_z \varphi_{\mu,E}^* \varphi_{\nu,E} = 0$$

$$\text{falls } (k_{\perp}^{(\nu)} - k_{\perp}^{(\mu)*})d \neq 2\pi \quad .$$

Speziell für die gewöhnlichen Blochfunktionen erhält man durch Ableiten nach E' in Gl. (2.55) und anschließenden Grenzübergang $E' \rightarrow E$ wegen der Normierung (2.25) die Beziehung (/35, Gl. 2.31/, /66, Gl. 6.1/):

$$(2.57) \quad \frac{1}{i} \int_{\mathbb{E}\mathbb{Z}} \varphi_{\mu,E}^* \partial_z \varphi_{\nu,E} - \partial_z \varphi_{\mu,E}^* \varphi_{\nu,E} = \frac{1}{d} \frac{\partial E_n}{\partial k_{\perp}}(\vec{k}, k_{\perp}^{(\nu)}(\vec{k}, E)) \delta_{\nu,\mu}$$

Die physikalische Interpretation der Gl. (2.56)–(2.57) ergibt sich daraus, daß die darin auftretenden Integrale sich auf die Komponente der verallgemeinerten

Wahrscheinlichkeitsstromdichte

$$(2.58) \quad \mathbf{j}(\chi, \psi) := \frac{1}{i} (\chi^* \cdot \text{grad } \psi - \text{grad } \chi^* \cdot \psi)$$

parallel zur Oberflächennormalen beziehen; diese im folgenden kurz "Strom" genannte Größe

$$(2.59) \quad S(\chi, \psi) := \int_{\mathbb{E}\mathbb{Z}} \bar{\theta}_2 \cdot \mathbf{j}(\chi, \psi)$$

sei im Fall (verallgemeinerter) Blochfunktionen zur gleichen Energie und mit gleichem planaren Ausbreitungsvektor mit $S_{\mu, \nu}$ bezeichnet.

$$(2.60) \quad S_{\mu, \nu} := \frac{1}{i} \int_{\mathbb{E}\mathbb{Z}} \varphi_{\mu}^* \cdot \partial_z \varphi_{\nu} - \partial_z \varphi_{\mu}^* \cdot \varphi_{\nu}$$

Die Gleichungen (2.56)–(2.57) besagen insbesondere, daß der Strom der (verallgemeinerten) Blochfunktionen im ganzen Raum konstant ist, was für Lösungen einer zeitunabhängigen Schrödingergleichung allgemein zu erwarten ist. Für die Funktionen zur komplexen Bandstruktur hat er nach Gl. (2.56) den Wert Null.

Bei der Berechnung der lokalen Zustandsdichte oder der Elektronendichte ist über alle Zustände zur reellen Bandstruktur zu summieren. Der Übergang von Funktionen des Typs φ zu Funktionen des Typs $\tilde{\varphi}$ nach Gl. (2.47) führt auf eine entsprechende Transformationsformel für die jeweiligen Integrale. Die konventionelle Summationsmethode stützt sich auf die Normierung (2.25) und besteht darin, eine Integration bzgl. $\mathbf{k}$ über eine Elementarzelle des reziproken Gitters (meist die Brillouin-Zone) durchzuführen und über alle Bandindices zu summieren. Bei einer oberflächenangepaßten Formulierung ist natürlich von der Elementarzelle Ω_0^* (Gl. (2.21)) auszugehen. Die obigen Überlegungen zur abschnittweisen Umkehr der Bandstruktur ergeben dann:

$$(2.61) \quad \frac{2}{|\mathbb{E}\mathbb{Z}^*|} \sum_{n=1}^{\infty} \int_{\mathbb{E}\mathbb{Z}^*} d^3\mathbf{k} \Leftrightarrow \int_{\mathbb{E}\mathbb{Z}^*} d^2\bar{\mathbf{k}} \int_{-\infty}^{\infty} dE N^{\infty}(\bar{\mathbf{k}}, E)$$

mit der Zustandsdichte des unbeschränkten Kristalls

$$(2.62) \quad N^{\infty}(\bar{\mathbf{k}}, E) = \sum_{\nu=1}^{2\sigma(\bar{\mathbf{k}}, E)} N^{(\nu)}(\bar{\mathbf{k}}, E)$$

Für die nach ν , $\bar{\mathbf{k}}$ und E aufgelöste Zustandsdichte gilt bezogen auf den

Parametersatz $(n, \bar{k})$ und mit $\bar{k} = k_{||}$

$$(2.63) \quad N^{(\nu)}(\bar{k}, E) = \frac{2}{|\bar{E}Z^*|} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{M(n, k_{||})} \frac{d}{2\pi} \left| \frac{\partial E_n}{\partial k_{\perp}}(\bar{k}, k_{\perp}^m) \right|^{-1} \delta_{\nu, n} \delta_{\bar{k}, E; n, m}$$

und bezogen auf den Parametersatz $(\nu, \bar{k}, E)$:

$$(2.64) \quad N^{(\nu)}(\bar{k}, E) = \frac{2}{|\bar{E}Z^*|} \left| \frac{\partial \hat{E}^{(\nu)}}{\partial k_{\perp}}(\bar{k}, E) \right|^{-1}$$

worin $\hat{E}^{(\nu)}$ die Energie des Bandabschnitts mit der Nummer ν bezeichnet.

Die Zustandsdichte N^{∞} hat eine Reihe singulärer Stellen, welche mit den in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen Ausnahmepunkten identisch sind. Da diese Ausnahmepunkte eine Menge vom Maß Null bilden, ist allgemein zu erwarten, daß die oberflächenangepaßte Summationsvorschrift (rechte Seite von Gl. (2.61)) die gleichen Resultate liefert wie die konventionelle. Speziell die lokalen Extrema der reellen Bandstruktur führen zu integrierbaren Singularitäten, nämlich Wurzelsingularitäten, in der Zustandsdichte. Sei $E^{(\nu, \mu)}$ die Energie desjenigen Extremums, in dem die Bandabschnitte mit den Nummern ν und $\mu + \sigma$ zusammenlaufen und $k_{\perp}^{(\nu, \mu)}$ seine Position (vgl. Abb. 2.3); dann gilt näherungsweise in einer geeigneten Umgebung dieses Extremums:

$$(2.65) \quad \hat{E}(\bar{k}, k_{\perp}) = E^{(\nu, \mu)}(\bar{k}) + \frac{\partial E(\bar{k})}{\partial k_{\perp}} \cdot (k_{\perp} - k_{\perp}^{(\nu, \mu)})^2 \quad \text{mit } \frac{\partial E(\bar{k})}{\partial k_{\perp}} \neq 0$$

Das singuläre Verhalten der Zustandsdichte wird also durch den bzgl. E integrierbaren Term

$$(2.66) \quad \left| \frac{\partial \hat{E}}{\partial k_{\perp}}(\bar{k}, E) \right|^{-1} = \frac{1}{2} \cdot \left\{ \frac{\partial E(\bar{k})}{\partial k_{\perp}} \cdot (E - E^{(\nu, \mu)}(\bar{k})) \right\}^{-1/2}$$

beschrieben.

Diese Betrachtung zeigt darüberhinaus, daß in aller Regel die konventionelle Formulierung vorzuziehen ist, da sie unbeschränkte Integranden vom Typ (2.64) vermeidet. Ausnahmen von der in (2.61) ausgedrückten Äquivalenz können auftreten, wenn im Integrand Distributionen vorkommen, deren Träger Ausnahmepunkte enthalten; dies ist zum Beispiel bei der lokalen Zustandsdichte der Fall.

Die Gleichungen (2.57) und (2.64) legen nahe, die propagierenden Blochfunktionen nicht durch (2.25) zu normieren, sondern so, daß ihre Ströme alle den gleichen Betrag haben ("Stromnormierung"). Diese stromnormierten propagie-

renden Blochfunktionen sind gegeben durch:

$$(2.67) \quad \bar{\varphi}_{\nu, \bar{\mathbf{k}}, E} := \left| \frac{\partial \hat{E}^{(\nu)}}{\partial k_{\perp}} (\bar{\mathbf{k}}, E) \right|^{-1/2} \varphi_{\nu, \bar{\mathbf{k}}, E} = \frac{\varphi_{n, \mathbf{k}}}{\sqrt{d|S_{\nu, \nu}|}}$$

mit $E = E_n(\mathbf{k}_{\parallel}, k_{\perp}^{(\nu)})$, $\bar{\mathbf{k}} = \mathbf{k}_{\parallel}$, $\nu = 1, \dots, 2o(\bar{\mathbf{k}}, E)$

Für die verallgemeinerten Blochfunktionen wird die konventionelle Normierung beibehalten. Bei Verwendung der durch Gl. (2.67) normierten Funktionen ist in der Summationsvorschrift (2.61) an Stelle der Zustandsdichte N^{∞} die Dichte $\bar{N}^{\infty}$ der stromnormierten Wellenfunktionen bezüglich $(\bar{\mathbf{k}}, E)$ zu benutzen.

$$(2.68) \quad \bar{N}^{\infty}(\bar{\mathbf{k}}, E) = \frac{2}{|EZ|} \sum_{\nu=1}^{2o(\bar{\mathbf{k}}, E)} 1$$

Insbesondere ergibt sich für die lokale Zustandsdichte des unbeschränkten Kristalls:

$$(2.69) \quad N^{\infty}(\bar{\mathbf{k}}, E, \mathbf{r}) = \frac{2}{|EZ|} \sum_{\nu=1}^{2o(\bar{\mathbf{k}}, E)} |\bar{\varphi}_{\nu, \bar{\mathbf{k}}, E}(\mathbf{r})|^2$$

2.3 Gebundene Zustände des kristallinen Halbraums

2.3.1 Einteilung der Zustände

Beim Modell des idealen Halbraums mit idealer und freier Oberfläche ist die potentielle elektronische Energie zweifach periodisch

$$(2.70) \quad V(\mathbf{r} + \bar{\mathbf{R}}) = V(\mathbf{r}) \quad \mathbf{r} \in \mathbb{R}^3, \quad \bar{\mathbf{R}} \in G_2,$$

wobei G_2 gleichzeitig Translationsgruppe einer Einzelschicht ist. Die Lösungen ψ der Schrödingergleichung können daher nach den irreduziblen Darstellungen der Gruppe G_2 klassifiziert werden, indem man sie der planaren Blochbedingung

$$(2.71) \quad \psi_{\bar{\mathbf{k}}}(\mathbf{r} + \bar{\mathbf{R}}) = e^{i \bar{\mathbf{k}} \cdot \bar{\mathbf{R}}} \psi_{\bar{\mathbf{k}}}(\mathbf{r})$$

unterwirft. Der planare Ausbreitungsvektor $\bar{\mathbf{k}}$ benennt die zugehörige Darstellung und ist auf eine Elementarzelle des planaren reziproken Gitters zu beschränken ("wiederholtes Zonenschema"). Es genügt, die Wellenfunktionen in der unendlichen Säule Ω (Gl. (2.17)) zu betrachten; aus den in diesem Gebiet angenommenen Funktionswerten kann mit Gl. (2.71) der Verlauf im gesamten übrigen Raum bestimmt werden. Für die Beschreibung der ungestörten Oberfläche kann man sich auf die gebundenen Zustände beschränken, die durch die Randbedingung

$$(2.72) \quad \lim_{z \rightarrow -\infty} \psi(\mathbf{r}) = 0$$

charakterisiert werden. Bei der Formulierung der entsprechenden Randbedingung im kristallinen Halbraum sind die Unterschiede zwischen den beiden verschiedenen Typen von Zuständen, nämlich den Oberflächenzuständen ψ^s und den Volumenzuständen ψ^b , zu beachten. Die Oberflächenzustände (/67/, /68/) beschreiben Elektronen, die im Oberflächenbereich lokalisiert sind und müssen daher der Bedingung

$$(2.73) \quad \lim_{z \rightarrow +\infty} \psi^s(\mathbf{r}) = 0$$

genügen. Sie wurden erstmals von Tamm (/1/) theoretisch beschrieben und sind inzwischen für eine Reihe von Metalloberflächen experimentell nachgewiesen. Speziell im Fall der Cu(111)-Oberfläche sind sowohl besetzte (/39/-/41/) als auch unbesetzte (/42/) Oberflächenzustände bekannt, wobei die zugehörigen planaren Ausbreitungsvektoren in der Umgebung der Punkte $\bar{\Gamma}$ und $\bar{M}$ der planaren Brillouin-Zone liegen. Bei vorgegebenem Ausbreitungsvektor $\bar{k}$ existieren solche Zustände nur zu diskreten Werten der Energie E, die sich als planare Energiebänder

$$(2.74) \quad \bar{k} \rightarrow E_n^{ss}(\bar{k}) \quad \bar{k} \in \bar{E}Z^*, \quad n = 1, 2, \dots$$

darstellen lassen. Typischerweise treten die Oberflächenzustände in den durch die Bedingung $\sigma(\bar{k}, E) = 0$ charakterisierten Lücken der projizierten Bandstruktur auf, also zu solchen Werten von $\bar{k}$ und E, zu denen keine propagierenden Blochfunktionen existieren. Neben solchen "absoluten" Bandlücken gibt es an hochsymmetrischen Punkten in der planaren Brillouin-Zone noch "relative Bandlücken" (/65, S. 130/). Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß einerseits $\sigma(\bar{k}, E) > 0$ ist, es aber andererseits bei der betrachteten Energie keine propagierenden Blochfunktionen gibt, deren (Volumen) Symmetrie mit der vorgegebenen (Halbraum) Symmetrie des Oberflächenzustandes verträglich ist.

Die Volumenzustände beschreiben Elektronen, die im kristallinen Halbraum propagieren. Dort herrschen in großer Entfernung von der Oberfläche die in der Theorie des unbeschränkten Kristalls untersuchten Verhältnisse; insbesondere stimmt die asymptotische Form der potentiellen elektronischen Energie mit der dort bestimmten Energie V^∞ überein.

$$(2.75) \quad V(r) \rightarrow V^\infty(r) \quad \text{für } z \rightarrow +\infty$$

Für die Volumenzustände ist demnach zu fordern, daß sie sich asymptotisch "wie im unendlichen Kristall" verhalten, d.h. präziser, daß ihre asymptotische Form ψ^∞ eine Linearkombination der propagierenden Blochfunktionen φ zu gleichem Ausbreitungsvektor und gleicher Energie ist.

$$(2.76) \quad \psi^b \rightarrow \psi_{\bar{k}, E}^\infty = \sum_{\mu=1}^{2\sigma(\bar{k}, E)} \alpha_\mu(\bar{k}, E) \varphi_{\mu, \bar{k}, E} \quad \text{für } z \rightarrow +\infty$$

Die Randbedingung (2.73) kann als Spezialfall der Beziehung (2.76) aufgefaßt werden, wenn für die Lücken der projizierten Bandstruktur $\psi_{\bar{k}, E}^\infty = 0$ gesetzt wird.

Die Randbedingung (2.76) geht von der Vorstellung aus, daß bei vorgegebenem planarem Ausbreitungsvektor Volumenzustände zu fast allen Energien existieren, zu denen es Blochfunktionen im unbeschränkten Kristall gibt. Jede Oberfläche blendet aus dem Kontinuum der möglichen Energien lediglich diejenigen diskreten Werte aus, für die keine mit dieser Oberfläche verträgliche Linearkombination der Blochfunktionen gebildet werden kann. Daß diese Energien gerade mit den im Abschnitt 2.2.3 diskutierten Ausnahmepunkten der projizierten Bandstruktur zusammenfallen, kann man der Diskussion einfacher Modellsysteme entnehmen (vgl. z.B. /29, Kap. 3/); dies schließt jedoch nicht aus, daß im Einzelfall auch an einem Ausnahmepunkt eine Wellenfunktion des Halbraumproblems konstruiert werden kann.

Zwischen den Oberflächen- und den Volumenzuständen stehen die Oberflächenresonanzen (/68/, /29, Kap. 4.2.3./) die energetisch im Bereich der Volumenzustände oder an dessen Rand liegen, sich aber experimentell (z.B. hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit gegenüber Vergiftung der Oberfläche oder ihrer starken Temperaturabhängigkeit) wie Oberflächenzustände verhalten. Sie werden als Zustände mit kleinem propagierendem Anteil bzw. großer Amplitude im Oberflächenbereich interpretiert und bilden somit aus theoretischer Sicht eine spezielle Gruppe von Volumenzuständen. Von diesen können sie im Rahmen des hier benutzten Rechenverfahrens lediglich nachträglich an Hand entsprechender numerischer Kriterien unterschieden werden (vgl. aber das Kriterium in /31/).

Bei niedrig indizierten Oberflächen bleiben neben der planaren Translationssymmetrie in der Regel auch einige Punktsymmetrieoperationen des Kristalls erhalten, welche zur weiteren Klassifizierung der elektronischen Zustände herangezogen werden können. Die Energiebänder der Oberflächenzustände haben dann die durch die Punktgruppe G_0^H des kristallinen Halbraums beschriebene Symmetrie

$$(2.77) \quad E_n^{ss}(S\bar{k}) = E_n^{ss}(\bar{k}) \quad S \in G_0^H$$

Bei den Volumenzuständen folgt dementsprechend aus der Existenz eines solchen Zustandes zu vorgegebenen Werten von $\bar{k}$ und E die Existenz eines Zustandes zur gleichen Energie E und zum Ausbreitungsvektor $S\bar{k}$. Die Gruppe G_0^H ist in dem hier behandelten Fall des idealen Halbraums mit der für die komplexe Bandstruktur maßgeblichen Punktgruppe identisch:

$$(2.78) \quad G_0^H = G_{0,c}^3 \subset G_0^3$$

$\bar{\Gamma} : C_{3v}$

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
1	1	1	1
1	1	1	-1
2	2	-1	0

$\bar{K} : C_3$

	E	C_3	C_3^{-1}
1	1	1	1
1	1	ω	ω^2
2	2	ω^2	ω

$$\omega = e^{2\pi i/3}$$

$\bar{\Sigma} : C_{1v}$

	E	σ_v
1	1	1
1	1	-1

Tab.: 2.1

Übersicht über hochsymmetrische $\bar{k}$ -Punkte bei einem kubisch flächenzentrierten Kristall mit (111)-Oberfläche
Symmetriegruppen und ihre Charaktertafeln

Die Eigenfunktionen (Volumen- oder Oberflächenzustände) zur festen Energie E spannen einen Darstellungsraum für eine irreduzible Darstellung der kleinen Gruppe $G_0^H(\bar{k})$ des planaren Ausbreitungsvektors $\bar{k}$

$$(2.79) \quad G_0^H(\bar{k}) = \{S \in G_0^H \mid S\bar{k} = \bar{k} + \bar{G}_S, \bar{G}_S \in G_2^*\}$$

auf. Diese umfaßt auch beim idealen Halbraum in der Regel mehr Elemente als die entsprechende kleine Gruppe zu komplexem Ausbreitungsvektor, da die dort auftretenden reziproken Gittervektoren (vgl. Gl. (2.46)) meist nicht in der Oberfläche liegen. Die bei einem kubisch flächenzentrierten Kristall mit (111)-Oberfläche auftretenden Gruppen $G_0^H(\bar{k})$ sind in Tab. 2.1 zusammengestellt.

2.3.2 Schrödingergleichung beim Halbraumproblem

Ausgehend von den in 2.3.1 angegebenen Bedingungen an die Wellenfunktionen kann das Halbraumproblem folgendermaßen formuliert werden: Suche eine Wellenfunktion ψ , die im Gebiet Ω die Schrödingergleichung

$$(2.80) \quad H\psi = E\psi \quad \text{mit } H = -\Delta + V$$

erfüllt und auf dem Rand $\partial\Omega$ dieses Gebiets die zur Blochbedingung (2.71) gehörige Periodizitätsforderung sowie die Randbedingung (2.72) und die Randbedingung (2.73) bzw. (2.76) befriedigt. Im Hinblick auf die in der Quantentheorie gebräuchliche mathematische Theorie der Hilberträume ist insbesondere zu fordern, daß die zum diskreten Spektrum des Hamiltonoperators gehörigen Oberflächenzustände ψ^s im Raum der in Ω quadratintegrablen Funktionen $L_2(\Omega)$ liegen. Die Volumenzustände ψ^b sind dagegen nicht quadratintegrabel; trotzdem kann auch in diesem Fall die Lösung der Schrödingergleichung auf die Bestimmung einer Funktion aus dem Hilbertraum $L_2(\Omega)$ zurückgeführt werden, wenn man den in der Streutheorie üblichen Ansatz

$$(2.81) \quad \psi = \psi_R + \psi_{\text{hom}}$$

macht. Darin ist ψ_R eine Funktion, die die Blochbedingung sowie die (inhomogenen) Randbedingungen befriedigt, aber ansonsten nur der Bedingung genügt, daß $(H-E)\psi_R$ eine Funktion aus $L_2(\Omega)$ ist. Die Funktion $\psi_{\text{hom}} \in L_2(\Omega)$ muß dann

die homogenen Randbedingungen (2.72)–(2.73) befriedigen und ist Lösung der inhomogenen Gleichung:

$$(2.82) \quad (H-E)\psi_{\text{hom}} = \psi_R^H \quad \text{mit} \quad \psi_R^H := -(H-E)\psi_R$$

Der Sonderfall $\psi_R = 0$ führt auf die Oberflächenzustände.

Der Ansatz (2.81) wird hier nicht weiterverfolgt. Statt dessen gehe ich, in Anlehnung an die Behandlung des Stapelfehlers durch Bross (/36/), von einem zu obigem Differentialgleichungsproblem gleichwertigen Variationsproblem aus, welches diesen Ansatz in abgewandelter Form enthält und wegen der Randbedingung (2.76) als Bivariationsaufgabe zu formulieren ist. Diese lautet: Bestimme ein Paar (χ, ψ) von Funktionen, welche die Blochbedingung (2.71) sowie die Randbedingung (2.72) erfüllen und die Gestalt

$$(2.83) \quad \psi = \psi_f + \psi_v, \quad \chi = \chi_f + \chi_v$$

mit fest gewählten Funktionen ψ_f und χ_f und variablen Funktionen ψ_v und χ_v haben; insbesondere sei (χ, ψ) ein stationärer Punkt des Funktionals:

$$(2.84) \quad J(\chi, \psi) = \int_{\Omega} \chi^* (H-E) \psi \\ + \frac{1}{2} \int_{\overline{EZ}_{\infty}} (\chi + \chi_f)^* \cdot \partial_z (\psi - \psi_f) - \partial_z (\chi + \chi_f)^* \cdot (\psi - \psi_f) \\ + K(\chi, \psi)$$

worin $\overline{EZ}_{\infty}$ eine nach $+\infty$ verschobene planare Elementarzelle bezeichnet; dies ist die "rechte Randfläche" der Säule Ω . Der Zusammenhang zwischen den Funktionen ψ und den adjungierten Funktionen χ wird bestimmt durch die Forderung:

$$(2.85) \quad \int_{\overline{EZ}_{\infty}} \chi_v^* \cdot \partial_z \psi_v - \partial_z \chi_v^* \cdot \psi_v = 0$$

Ein Paar (χ, ψ) von Funktionen, welches allen diesen Bedingungen genügt, ist auch Lösung der Schrödingergleichung gemäß:

$$(2.86) \quad (H-E) \psi = 0 \quad (H-E) \chi = 0$$

wobei beide Funktionen die Randbedingung (2.76) erfüllen. Letztere ist also als

natürliche Randbedingung aufzufassen, d.h. das Funktional J ist so formuliert, daß sie an seinen stationären Punkten automatisch erfüllt wird. Demgegenüber sind die Bedingungen (2.71), (2.72) und vor allem (2.83) hier wesentliche Bedingungen, also solche, die an die zulässigen Funktionen χ und ψ zu stellen sind. Die Oberflächenzustände werden durch den Sonderfall $\psi_f = \chi_f = 0$ und $\psi_v = \chi_v$ beschrieben, wobei ψ_v und χ_v der (wesentlichen) Randbedingung (2.73) genügen. Wie im Fall der Volumenzustände die Funktionen ψ_f , χ_f , ψ_v und χ_v zu wählen sind, ergibt sich aus der Diskussion der asymptotischen Form (2.76) der Volumenzustände (vgl. Abschnitt 2.3.3.).

Das mit dem Funktional J zusammenhängende Variationsproblem ist ausführlich von Wachutka und Bross (/69/) untersucht worden. In dieser Arbeit werden die oben wiedergegebenen Aussagen bewiesen und die mathematischen Eigenschaften der beteiligten Funktionenräume näher beschrieben. Hervorzuheben ist, daß die Funktionen ψ und χ nicht überall stetig differenzierbar sein müssen; vielmehr sind neben einzelnen Punkten Ausnahmeflächen zugelassen, auf denen sie unstetig sein können. Solche Ausnahmeflächen werden lediglich durch die Bedingung eingeschränkt, daß sie die Anwendung der Greenschen Formel zulassen müssen. Sie führen im Funktional J zu entsprechenden Integralen über diese Flächen, welche zum Funktional K zusammengefaßt sind. Betrachtet man nur überall stetig differenzierbare Funktionen, so ist also $K=0$ zu setzen. Für exakte (punktweise) Lösungen der Schrödingergleichung hat demnach das Funktional J wegen Gl. (2.85) den Wert:

$$(2.87) \quad J(\chi, \psi) = \int_{\mathbb{R}^3} \chi_f^* \cdot \partial_z \psi_v - \partial_z \chi_f^* \cdot \psi_v$$

2.3.3 Eigenschaften der asymptotischen Form der Volumenzustände

Wesentlich für die Diskussion der Eigenschaften der Volumenzustände ist die Annahme der allgemeinen Gültigkeit einer im Rahmen des Ausbreitungsmatrix-Konzepts gewonnenen Aussage (/35/): Zu vorgegebenen Werten von $\bar{k}$ und E, welche $\sigma(\bar{k}, E) > 0$ erfüllen und keine Ausnahmepunkte darstellen, gibt es gerade $\sigma(\bar{k}, E)$ linear unabhängige Volumenzustände ψ_v^b mit ebenfalls linear unabhängigen asymptotischen Formen ψ_v^∞ :

$$(2.88) \quad \psi_v^b, \bar{k}, E \rightarrow \psi_v^\infty, \bar{k}, E \quad v = 1, \dots, \sigma(\bar{k}, E)$$

Die im folgenden abzuleitenden Beziehungen für die Entwicklungskoeffizienten $\alpha_{\nu, \mu}$ der Funktionen ψ_{ν}^{∞} nach den 2σ zugehörigen propagierenden Blochfunktionen φ_{μ} lassen sich besonders einfach darstellen, wenn man die durch Gl. (2.67) sowie die durch

$$(2.89) \quad \bar{\psi}_{\nu}^b, \bar{\mathbf{k}}, E := \left| \frac{\partial \hat{E}^{(\nu)}}{\partial k_{\perp}}(\bar{\mathbf{k}}, E) \right|^{-1/2} \psi_{\nu}^b, \bar{\mathbf{k}}, E$$

definierten stromnormierten Funktionen betrachtet. Die Randbedingung (2.76) lautet dann:

$$(2.90) \quad \bar{\psi}_{\nu}^{\infty}, \bar{\mathbf{k}}, E = \sum_{\mu=1}^{2\sigma(\bar{\mathbf{k}}, E)} \bar{\alpha}_{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{k}}, E) \bar{\varphi}_{\mu}, \bar{\mathbf{k}}, E$$

mit:

$$(2.91) \quad \bar{\alpha}_{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{k}}, E) := \left| \frac{\partial \hat{E}^{(\nu)}}{\partial k_{\perp}}(\bar{\mathbf{k}}, E) \right|^{-1/2} \alpha_{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{k}}, E) \left| \frac{\partial \hat{E}^{(\mu)}}{\partial k_{\perp}}(\bar{\mathbf{k}}, E) \right|^{+1/2}$$

Wegen der linearen Unabhängigkeit der Blochfunktionen hat die $\sigma \times 2\sigma$ Matrix $\bar{\alpha}$

$$(2.92) \quad \bar{\alpha}(\bar{\mathbf{k}}, E) := (\bar{\alpha}_{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{k}}, E); \nu = 1, \dots, \sigma(\bar{\mathbf{k}}, E), \mu = 1, \dots, 2\sigma(\bar{\mathbf{k}}, E))$$

σ linear unabhängige Zeilen. Die Volumenzustände können also so gewählt werden, daß die Zeilen der Matrix $\bar{\alpha}$ orthonormal sind gemäß:

$$(2.93) \quad \sum_{\mu=1}^{2\sigma} \bar{\alpha}_{\nu, \mu}^* \bar{\alpha}_{\nu', \mu} = \delta_{\nu, \nu'} \quad \nu, \nu' = 1, \dots, \sigma$$

(Unwesentliche Argumente werden unterdrückt.) Eine weitere Bedingung an die Matrix $\bar{\alpha}$ ergibt sich aus der Kontinuitätsgleichung der Wahrscheinlichkeitsdichte, die von jeder Lösung einer zeitunabhängigen Schrödingergleichung erfüllt werden muß. Speziell für den Strom in Richtung der Oberflächennormalen (Gl. (2.59)) folgt aus der Randbedingung (2.72), daß dieser überall den Wert Null hat. Berücksichtigt man noch, daß diese Bedingung für beliebige Linearkombinationen der Wellenfunktion zu vorgegebenen Werten von $\bar{\mathbf{k}}$ und E erfüllt sein muß, so folgt mit der in 2.2.3 angegebenen Abzählvorschrift für die propagierenden Blochfunktionen die Beziehung:

$$(2.94) \quad - \sum_{\mu=1}^{\sigma} \bar{\alpha}_{\nu, \mu}^* \bar{\alpha}_{\nu', \mu} + \sum_{\mu=\sigma+1}^{2\sigma} \bar{\alpha}_{\nu, \mu}^* \bar{\alpha}_{\nu', \mu} = 0 \quad \nu, \nu' = 1, \dots, \sigma$$

Aus den Gleichungen (2.93) und (2.94) ergibt sich sofort die Unitarität der gemäß

$$(2.95) \quad \bar{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{2} \bar{\alpha}_-, \sqrt{2} \bar{\alpha}_+)$$

$$(2.96) \quad \bar{\alpha}_-(\vec{k}, E) := (\bar{\alpha}_{\nu, \mu}(\vec{k}, E); \nu = 1, \dots, \sigma, \mu = 1, \dots, \sigma)$$

$$(2.97) \quad \bar{\alpha}_+(\vec{k}, E) := (\bar{\alpha}_{\nu, \mu+\sigma}(\vec{k}, E); \nu = 1, \dots, \sigma, \mu = 1, \dots, \sigma)$$

gebildeten $\sigma \times \sigma$ Teilmatrizen zur Matrix $\bar{\alpha}$.

$$(2.98) \quad (\sqrt{2} \bar{\alpha}_-)^{\dagger} \cdot (\sqrt{2} \bar{\alpha}_-) = 1 \quad (\sqrt{2} \bar{\alpha}_+)^{\dagger} \cdot (\sqrt{2} \bar{\alpha}_+) = 1$$

Ein gegebener Satz von Volumenzuständen kann also mit der Matrix $\sqrt{2} \bar{\alpha}_-^{\dagger}$ so transformiert werden, daß die zugehörigen asymptotischen Formen die spezielle Gestalt

$$(2.99) \quad \bar{\psi}_{\nu, \vec{k}, E}^{\infty} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\bar{\varphi}_{\nu, \vec{k}, E} + \sum_{\mu=1}^{\sigma} \bar{A}_{\nu, \mu}(\vec{k}, E) \bar{\varphi}_{\mu+\sigma, \vec{k}, E} \right)$$

haben. Die darin auftretende $\sigma \times \sigma$ Matrix $\bar{A}$

$$(2.100) \quad \bar{A}(\vec{k}, E) := 2 \bar{\alpha}_-^{\dagger}(\vec{k}, E) \cdot \bar{\alpha}_+(\vec{k}, E)$$

ist nach Konstruktion unitär:

$$(2.101) \quad \bar{A}(\vec{k}, E)^{\dagger} \cdot \bar{A}(\vec{k}, E) = 1$$

Die Randbedingung (2.76) sowie die für das Bivariationsverfahren notwendigen Beziehungen (2.83) und (2.85) lassen sich also in Einklang bringen, wenn man die 2σ propagierenden Blochwellen in beliebiger Weise in zwei Teilmengen mit je σ Elementen unterteilt; dann sind die asymptotischen Formen der Funktionen ψ_l und χ_v als Linearkombinationen der einen, die der Funktionen ψ_v und χ_l als Linearkombinationen der anderen Teilmenge zu wählen. Im Hinblick auf Gl. (2.99) wähle ich als Teilmengen die Menge der einlaufenden sowie die Menge der auslaufenden Blochfunktionen. Mit den Spaltenvektoren

$$(2.102) \quad \bar{\varphi}_- := (\bar{\varphi}_1, \dots, \bar{\varphi}_{\sigma})^T, \quad \bar{\varphi}_+ := (\bar{\varphi}_{\sigma+1}, \dots, \bar{\varphi}_{2\sigma})^T,$$

$$(2.103) \quad \bar{\psi}^\infty := (\bar{\psi}_1^\infty, \dots, \bar{\psi}_0^\infty)^T, \quad \bar{\chi}^\infty := (\bar{\chi}_1^\infty, \dots, \bar{\chi}_0^\infty)^T,$$

läßt sich für Volumenzustände mit einer asymptotischen Form der Gestalt (2.99) der Ansatz (2.83) indirekt durch

$$(2.104) \quad \bar{\psi}^\infty = \frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{\varphi}_- + \bar{A} \bar{\varphi}_+) \quad , \quad \bar{\chi}^\infty = \frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{\varphi}_+ + \bar{D} \bar{\varphi}_-)$$

beschreiben.

Von den zu den 2σ Funktionen in $\bar{\psi}^\infty$ und $\bar{\chi}^\infty$ gehörigen Volumenzuständen sind natürlich insgesamt nur σ linear unabhängig. Daraus kann man für die zur Beschreibung der adjungierten Zustände χ benutzen Matrix $\bar{D}$ folgern:

$$(2.105) \quad \bar{D}(\bar{k}, E) = \bar{A}(\bar{k}, E)^\dagger$$

Die Vertauschbarkeit des Zeitumkehroperators K_0 mit dem Hamiltonoperator bedeutet, daß mit den Funktionen $\bar{\psi}$ und $\bar{\chi}$ auch die Funktionen $\bar{\psi}^* = K_0 \bar{\psi}$ und $\bar{\chi}^* = K_0 \bar{\chi}$ Lösungen der Schrödingergleichung zur selben Energie sind. Mit dem Ansatz (2.104) gilt wegen Gl. (2.52)

$$(2.106) \quad K_0 \bar{\psi}_{\nu, \bar{k}, E}^b = \bar{\psi}_{\nu, \bar{k}, E}^{b*} = \bar{\chi}_{\nu, -\bar{k}, E}^b$$

$$(2.107) \quad K_0 \bar{\chi}_{\nu, \bar{k}, E}^b = \bar{\chi}_{\nu, \bar{k}, E}^{b*} = \bar{\psi}_{\nu, -\bar{k}, E}^b$$

Speziell für die Matrix $\bar{A}$ folgt daraus:

$$(2.108) \quad \bar{A}(-\bar{k}, E) = \bar{A}(\bar{k}, E)^T$$

Die Punktsymmetrie des kristallinen Halbraums führt auf die Beziehung:

$$(2.109) \quad \bar{A}(S\bar{k}, E) = \bar{A}(\bar{k}, E) \quad S \in G_0^H - G_0^H(\bar{k}) \quad ,$$

wodurch für allgemeine Punkte der planaren Brillouin-Zone die Symmetrie der Matrix $\bar{A}$ ausreichend beschrieben ist. Unter den hochsymmetrischen Punkten sind solche zu beachten, bei denen die kleine Gruppe $G_0^H(\bar{k})$ Darstellungen mit einer Dimension größer als 1 zuläßt. Die zu diesen Darstellungen gehörigen reellen Bänder münden in Ausnahmepunkte, welche in der Regel keine Konstruktion von Volumenzuständen zulassen. Soweit solche doch existieren, müssen die

Matrizen $\bar{A}$ (bzw. die entsprechenden Teilmatrizen) mit den Darstellungsmatrizen der Elemente aus $G_0^H(\bar{k})$ vertauschen.

Abschließend soll noch hervorgehoben werden, daß wegen der speziellen asymptotischen Form (2.99) der Volumenzustände diese auch durch den Bandindex n sowie den Ausbreitungsvektor k der jeweils ausgezeichneten Blochfunktion parametrisiert werden können. Die transformierten Wellenfunktionen werden mit $\tilde{\psi}$ bezeichnet:

$$(2.110) \quad \tilde{\psi}_{n,k} = \psi_{\nu, \bar{k}, E}^b$$

$$\text{mit} \quad E = E_n(k) \quad ; \quad k = \bar{k} + k_{\perp}^{(\nu)} \bar{e}_z$$

und haben die asymptotische Form

$$(2.111) \quad \tilde{\psi}_{n,k}^{\infty} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \tilde{\varphi}_{n,k} + \sum_{\mu=1}^{o(k_{\parallel}, E_n(k))} \tilde{A}_{\mu}(n, k) \tilde{\varphi}_{n\mu + o, k_{\parallel}, k_{\perp}}^{(\mu+o)} \right\}$$

mit

$$(2.112) \quad \begin{aligned} \tilde{A}_{\mu}(n, k) &= A_{\nu, \mu}(\bar{k}, E) \\ &= \left| \frac{\partial \hat{E}^{(\nu)}}{\partial k_{\perp}}(\bar{k}, E) \right|^{1/2} \bar{A}_{\nu, \mu}(\bar{k}, E) \left| \frac{\partial \hat{E}^{(\mu+o)}}{\partial k_{\perp}}(\bar{k}, E) \right|^{-1/2} \\ E = E_n(k) &= E_{n\mu+o}(\bar{k}, k_{\perp}^{(\mu+o)}) \quad , \quad k = \bar{k} + k_{\perp}^{(\nu)} \bar{e}_z \end{aligned}$$

Die Volumenzustände des Typs $\tilde{\psi}$ werden in dieser Arbeit als Ausgangspunkt für die numerische Bestimmung der Elektronendichte genutzt.

2.4 Zustandsdichte und Elektronendichte

Zustandsdichte und Elektronendichte setzen sich additiv aus den von den Oberflächenzuständen sowie von den Volumenzuständen herrührenden Beiträgen zusammen. Von besonderem Interesse ist hier die Frage, in welcher Weise die Zustandsdichte des unbeschränkten Kristalls durch die Oberfläche verändert wird und wie dabei die Erhaltung der Elektronenzahl sichergestellt wird.

2.4.1 Konstruktion der Elektronendichte

Bei den Oberflächenzuständen kann man in nahezu der gleichen Weise vorgehen, wie bei den Blochfunktionen im Fall des unbeschränkten Kristalls. Zunächst führt die Schrödingergleichung zusammen mit geeigneten Normierungsfaktoren auf die Orthonormalitäts-Relation:

$$(2.113) \quad \int_{\Omega} \psi_{n,\vec{k}}^s(\vec{r})^* \psi_{n',\vec{k}'}^s(\vec{r}) d^3\vec{r} = \delta_{n,n'}$$

Das Konzept der (planaren) Born- von Karman Randbedingungen ergibt für die Dichte der Oberflächenzustände im $\vec{k}$ -Raum den Wert $1/|\vec{E}\vec{Z}^*| = |\vec{E}\vec{Z}|/(2\pi)^2$. Demnach ist die nach Ausbreitungsvektor $\vec{k}$ und Energie E aufgelöste Dichte der Oberflächenzustände gegeben durch:

$$(2.114) \quad N^{ss}(\vec{k}, E) = \frac{2}{|\vec{E}\vec{Z}^*|} \sum_{n=1}^{\infty} \delta(E - E_n^{ss}(\vec{k}))$$

und die zugehörige lokale Zustandsdichte der Oberflächenzustände lautet:

$$(2.115) \quad N^{ss}(\vec{k}, E, \vec{r}) = \frac{2}{|\vec{E}\vec{Z}^*|} \sum_{n=1}^{\infty} |\psi_{n,\vec{k}}^s(\vec{r})|^2 \delta(E - E_n^{ss}(\vec{k}))$$

Durch Integration über die Variablen $\vec{k}$ und E erhält man daraus den Beitrag n^{ss} der Oberflächenzustände zur Elektronendichte:

$$(2.116) \quad n^{ss}(\vec{r}) = \frac{2}{|\vec{E}\vec{Z}^*|} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{|\vec{E}\vec{Z}^*|} \int d^2\vec{k} |\psi_{n,\vec{k}}^s(\vec{r})|^2 \Theta(E_F - E_n^{ss}(\vec{k}))$$

wobei E_F die Fermi-Energie des kristallinen Halbraums (s.u.) ist. Zu beachten

ist, daß hier lediglich solche Bereiche der Elementarzelle $\bar{E}\bar{Z}^*$ zur Elektronendichte beitragen, zu welchen Lücken der projizierten Bandstruktur existieren; die Auswertung des Integrals in Gl. (2.116) setzt also insbesondere die Kenntnis der projizierten Bandstruktur voraus.

Die Volumenzustände beschreiben eine unendliche Zahl von Elektronen in der Säule Ω , sodaß ihr Normierungsintegral in gewöhnlichem Sinne divergiert. In dieser Situation wird die Orthonormalitäts-Relation allein durch die asymptotische Form der Volumenzustände bestimmt.

$$(2.117) \quad \int_{\Omega} \bar{\psi}_{\nu, \bar{k}, E}^b(\mathbf{r})^* \bar{\psi}_{\nu', \bar{k}', E'}^b(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \sum_{\mu, \mu'=1}^{2o} \bar{a}_{\nu, \mu}(\bar{k}, E)^* \bar{a}_{\nu', \mu'}(\bar{k}', E') \cdot \int_{z_b}^{\infty} dz \int_{\bar{E}\bar{Z}} d^2\mathbf{r}_{\parallel} \bar{\varphi}_{\mu, \bar{k}, E}(\mathbf{r})^* \bar{\varphi}_{\mu', \bar{k}', E'}(\mathbf{r})$$

Mit den Relationen (P bedeutet Hauptwert)

$$(2.118) \quad \sum_{\ell=0}^{\infty} e^{i\ell x} = \pi \delta(x) + \frac{1}{2} + \frac{i}{2} P \frac{\sin x}{1 - \cos x} \quad x \in \mathbb{R}$$

$$(2.119) \quad \delta((k_{\perp}^{(\mu)}(\bar{k}, E) - k_{\perp}^{(\mu)}(\bar{k}', E')) d) = \frac{1}{d} \left| \frac{\partial \hat{E}(\mu)}{\partial k_{\perp}}(\bar{k}, E) \right| \delta(E - E')$$

und den Orthonormalitäts-Relationen für die Blochfunktionen erhält man daraus (/35, Gl. 4.14/)

$$(2.120) \quad \begin{aligned} \int_{\Omega} \bar{\psi}_{\nu, \bar{k}, E}^b(\mathbf{r})^* \bar{\psi}_{\nu', \bar{k}', E'}^b(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} &= \frac{\pi}{d} \delta(E - E') \sum_{\mu=1}^{2o} \bar{a}_{\nu, \mu}(\bar{k}, E)^* \bar{a}_{\nu', \mu}(\bar{k}', E) \\ &= \frac{\pi}{d} \delta(E - E') \delta_{\nu, \nu'} \end{aligned}$$

Die im Abschnitt 2.3.3 durch geeignete Wahl der Zeilen der Matrix $\bar{a}$ erreichte Orthonormalität eben dieser Zeilen ist also zur Orthonormalität der stromnormierten Volumenzustände gleichwertig. Die nach dem Ausbreitungsvektor $\bar{k}$ und der Energie E aufgelöste Dichte $\bar{N}^b$ dieser Funktionen (nicht identisch mit der Zustandsdichte N^b der Volumenzustände!) ist demnach:

$$(2.121) \quad \bar{N}^b(\bar{k}, E) = \frac{4}{|\bar{E}\bar{Z}^*|} \sum_{\nu=1}^{o(\bar{k}, E)} 1$$

Sie stimmt mit der Dichte der stromnormierten Blochfunktionen im unbeschränkten Kristall (Gl. (2.68)) überein.

$$(2.122) \quad \bar{N}^b(\bar{k}, E) = \bar{N}^\infty(\bar{k}, E)$$

Diese Beziehung bringt die Vorstellung zum Ausdruck, nach welcher bei Wegfall einer Kristallhälfte aus den jeweils 2σ propagierenden Blochfunktionen gerade σ Halbraumzustände gebildet werden. Sie ist die Grundlage dafür, daß die Elektronendichte im kristallinen Halbraum in großer Entfernung von der Oberfläche die gleichen Werte annimmt wie die unbeschränkten Kristall. Ansonsten aber ist die Größe $\bar{N}^b$ ziemlich uninteressant, da sie nichts über die räumliche Änderung der Verhältnisse im Oberflächenbereich aussagt.

Für die lokale Zustandsdichte der Volumenzustände folgt aus der Normierung (Gl. (2.120)):

$$(2.123) \quad N^b(\bar{k}, E, r) = \frac{4}{|EZ^*|} \sum_{\nu=1}^{\sigma(\bar{k}, E)} |\bar{\psi}_{\nu, \bar{k}, E}^b(r)|^2$$

Durch Integration über die Variablen $\bar{k}$ und E erhält man daraus den Beitrag n^b der Volumenzustände zur Elektronendichte.

$$(2.124) \quad n^b(r) = \frac{4}{|EZ^*|} \int \frac{d^2\bar{k}}{EZ^*} \int_{-\infty}^{\infty} dE \sum_{\nu=1}^{\sigma(\bar{k}, E)} |\bar{\psi}_{\nu, \bar{k}, E}^b(r)|^2 \Theta(E_F - E)$$

Bei numerischen Rechnungen ist jedoch die lokale Zustandsdichte (2.123) wegen der darin auftretenden Friedel-Oszillationen (vgl. Abschnitt 2.4.3) kein geeigneter Zwischenschritt bei der Bestimmung der Elektronendichte. Dagegen erlaubt die Verwendung der Wellenfunktionen $\bar{\psi}$ (Gl. (2.110)) die Anwendung der beim unbeschränkten Kristall üblichen Summationsvorschrift unter Umgehung $(\bar{k}, E)$ - aufgelöster Größen. Mit der Transformation (2.61) folgt:

$$(2.125) \quad n^b(r) = \frac{4}{|\Omega_0|} \sum_{n=1}^{\infty} \int_{\Omega_0} d^3k |\bar{\psi}_{n, k}(r)|^2 \Theta(E_F - E_n(k)) \Theta\left(-\frac{\partial E_n(k)}{\partial k_{\perp}}\right)$$

Die zweite Stufenfunktion berücksichtigt die Tatsache, daß in Gl. (2.124) über σ Volumenzustände zu summieren ist, während in der Transformationsformel (2.61) die Summe über alle 2σ propagierenden Blochfunktionen vorkommt. Das Minuszeichen bringt dabei die (willkürliche) Auszeichnung der *einlaufenden* Blochfunktionen in der Randbedingung (2.99) zum Ausdruck; bei Auszeichnung der *auslau-*

fenden Blochfunktionen erhält man ein zu Gl. (2.125) analoges Ergebnis, welches mit dieser Gleichung kombiniert werden kann zu:

$$(2.126) \quad n^b(r) = \frac{2}{|\Omega_0|} \sum_{n=1}^{\infty} \int_{\Omega_0} d^3k |\tilde{\psi}_{n,k}(r)|^2 \Theta(E_F - E_n(k))$$

Als Integrationsgebiet im k -Raum ist hier eine Elementarzelle des Typs Ω_0^* gewählt, da sie an die Punktsymmetrie sowie die Zeitinversionssymmetrie beim Halbraumproblem angepaßt ist. Die Integration in (2.126) kann, ebenso wie bei dem Beitrag der Oberflächenzustände, auf ein geeignet gewähltes irreduzibles Teil der jeweiligen Elementarzelle (hier: $1/12 \Omega_0^*$) beschränkt werden; sie ist dann über einen entsprechend symmetrisierten Integranden zu erstrecken.

2.4.2 Friedel - Oszillationen

Die ortsabhängigen Größen Elektronendichte und lokale Dichte der Volumenzustände sollten im kristallinen Halbraum Beiträge enthalten, die mit den entsprechenden Größen für den unbeschränkten Kristall übereinstimmen, sowie Beiträge, die von der Oberfläche herrühren und mit zunehmendem Abstand von ihr gegen Null gehen. Leider zeigt die Dichte der Volumenzustände nicht ein solches einfaches Abklingverhalten, was sich sofort aus der Betrachtung der asymptotischen Form $N^{b,\infty}$ dieser Dichte im Kristall ergibt. Verwendet man die asymptotische Form (2.99) der Volumenzustände und beachtet die Unitarität der Matrix $\bar{A}$, so erhält man:

$$(2.127) \quad N^{b,\infty}(\vec{k}, E, r) = \frac{2}{|EZ|} \left\{ \sum_{\nu=1}^{2\sigma(\vec{k}, E)} |\bar{\varphi}_{\nu, \vec{k}, E}(r)|^2 + 2 \operatorname{Re} \sum_{\nu, \mu=1}^{\sigma(\vec{k}, E)} \bar{\varphi}_{\nu, \vec{k}, E}(r) \bar{A}_{\nu, \mu}(\vec{k}, E)^* \bar{\varphi}_{\mu+\sigma, \vec{k}, E}(r)^* \right\}$$

Der erste Term auf der rechten Seite stimmt mit der $(\vec{k}, E)$ -aufgelösten lokalen Zustandsdichte beim unbeschränkten Kristall (Gl. (2.69)) überein und erfüllt demnach die oben formulierte Erwartung. Der zweite Term beschreibt die Veränderung der Dichte der Volumenzustände durch die Oberfläche und enthält eine Summe von gitterperiodischen Funktionen, die lediglich durch einen z -abhängigen Phasenfaktor moduliert werden, sodaß diese Ausdrücke nicht abklingen. Der Sachverhalt wird besonders deutlich, wenn man aus den Blochfunktionen $\bar{\varphi}$ ihre gitterperiodischen Anteile $\bar{u}$ abspaltet.

$$\begin{aligned}
 (2.128) \quad & \bar{\varphi}_{\nu, \vec{k}, E}(\vec{r}) \bar{A}_{\nu, \mu}(\vec{k}, E)^* \bar{\varphi}_{\mu+0, \vec{k}, E}(\vec{r})^* \\
 & = e^{i(k_{\perp}^{(\nu)} - k_{\perp}^{(\mu+0)})z} \bar{A}_{\nu, \mu}(\vec{k}, E)^* \bar{u}_{\nu, \vec{k}, E}(\vec{r}) \bar{u}_{\mu+0, \vec{k}, E}(\vec{r})^*
 \end{aligned}$$

Das durch die Terme (2.128) bedingte oszillatorische Verhalten der lokalen Zustandsdichte wird als "Friedel-Oszillation" bezeichnet. Dieser Begriff bezieht sich auf die von Friedel (/70/, /71/) untersuchten (abklingenden) Oszillationen der Elektronendichte in der Umgebung eines punktförmigen Defekts in einem ansonsten homogenen Elektronengas; er wird daher auch beim Oberflächenproblem meist auf die aus den Friedel-Termen (2.128) folgenden Oszillationen der Elektronendichte beschränkt.

Bei Integration der Friedel-Terme über die Variablen $\vec{k}$ und/oder E führen die Oszillationen zu einer teilweisen Auslöschung dieser Terme, sodaß ein Ausdruck entsteht, der im Kristall asymptotisch gegen Null geht. Die Gestalt des Phasenfaktors legt die Vermutung nahe, daß nach einmaliger Integration (z.B. bei Berechnung der lokalen energetischen Zustandsdichte $N^b(E, r)$) das Abklingverhalten durch z^{-1} und nach zweimaliger Integration (bei der Elektronendichte n^b) durch z^{-2} beschrieben wird. Tatsächlich erhält man ein solches Ergebnis im Rahmen des Geleemodells, wenn die Oberfläche durch eine Potentialstufe auf der Ebene $z=0$ modelliert wird (/72/). Im besonders einfachen Fall der unendlichen Potentialstufe ist der integrierte Friedel-Term in der Elektronendichte proportional zu

$$(2.129) \quad \frac{\sin(2z\sqrt{E_F} - \pi/2)}{(2z\sqrt{E_F})^2}$$

In obiger Formulierung ist das Abklingverhalten der Friedel-Terme genaugenommen auf den Koordinatenursprung bezogen. In Wirklichkeit muß natürlich der Verlauf der Elektronendichte von der Position der physikalischen Oberfläche abhängen, d.h. die Friedel-Terme müssen einen Phasenfaktor enthalten, der das Abklingverhalten an der Oberfläche orientiert und sie unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems macht. Die Elemente der Matrix $\bar{A}$ haben also die Form

$$(2.130) \quad \bar{A}_{\nu, \mu} = e^{i(k_{\perp}^{(\nu)} - k_{\perp}^{(\mu+0)})z_0} \hat{A}_{\nu, \mu}$$

wobei die Matrix $\hat{A}$ invariant gegenüber Verschiebungen des Koordinatenursprungs ist und $z=z_0$ eine Referenzebene im Oberflächenbereich bezeichnet. Bei

den in Kap. 3 und Kap. 5 beschriebenen numerischen Rechnungen habe ich immer $z_0 = z_s$ gesetzt.

2.4.3 Ladungsneutralität

Die bei Berechnung der Elektronendichten n^{ss} und n^b auftretende Fermi-Energie E_F hat den gleichen Wert, wie die Fermi-Energie E_F^∞ des unbeschränkten Kristalls.

$$(2.131) \quad E_F = E_F^\infty$$

Dabei ist natürlich vorausgesetzt, daß der Nullpunkt der Energieskala für beide Fälle gemäß (2.75) in gleicher Weise festgelegt wird. Bei einem endlichen Kristall ist zwar im allgemeinen die Fermi-Energie von der speziellen Form der Oberfläche abhängig; der Grenzübergang zum Halbraum hat jedoch zur Folge, daß sie allein auf den Verhältnissen im asymptotischen Bereich beruht, da die volumenproportionalen Beiträge das Grenzwertverhalten bestimmen. Eine etwas ausführlichere Begründung für diese Tatsache wird z.B. in [73] gegeben. Dort wird für einen großen aber noch endlichen Kristall die Änderung der Fermi-Energie gegenüber dem unbeschränkten Kristall abgeschätzt zu:

$$(2.132) \quad \delta E_F = E_F - E_F^\infty = - \frac{A}{V} \int_{E_F}^{E_F^\infty} \hat{N}^s(E) dE / \hat{N}^b(E_F^\infty)$$

wobei $A/V = L^{-1}$ das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des Kristalls bezeichnet und $A \cdot \hat{N}^s$ bzw. $V \cdot \hat{N}^b$ oberflächenproportionale bzw. volumenproportionale Beiträge zur gesamten Zustandsdichte sind. Mit δE_F ist eine zu A/V proportionale Veränderung der Elektronendichte und mit dieser wiederum ein zu L proportionaler Beitrag zur Coulombenergie verbunden, welcher also im Grenzfall $V \rightarrow \infty$ unbeschränkt anwachsen würde.

Die bisherigen Ergebnisse hinsichtlich der Elektronendichte lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die gesamte Elektronendichte n beim Halbraumproblem ist die Summe aus den Beiträgen der Oberflächen- und der Volumenzustände:

$$(2.133) \quad n(r) = n^{ss}(r) + n^b(r)$$

und geht im kristallinen Halbraum asymptotisch gegen die Elektronendichte des unbeschränkten Kristalls

$$(2.134) \quad n(r) \rightarrow n^\infty(r) \quad \text{für } z \rightarrow +\infty$$

Da der kristalline Halbraum elektrostatisch neutral sein soll, muß die Summe aller Ladungen in der Säule Ω den Wert Null haben. Dies läßt sich wie folgt formulieren:

$$(2.135) \quad \int_{\Omega} n^{ss}(r) d^3r + \int_{-\infty}^{z_v} dz \int_{\bar{E}\bar{Z}} d^2r_{||} n^b(r) + \left\{ \int_{z_v}^{z_b} dz \int_{\bar{E}\bar{Z}} d^2r_{||} n^b(r) - Z_v^b \right\} + \lim_{\ell \rightarrow +\infty} \left(\int_{z_b}^{z_b + \ell} dz \int_{\bar{E}\bar{Z}} d^2r_{||} n^b(r) - \ell Z \right) = 0$$

Darin ist Z die über alle Atomkerne in einer Elementarzelle Ω_0 summierte Ladungszahl und Z_v^b die über alle Atomkerne in dem durch das Intervall $[z_v, z_b]$ gegebenen Abschnitt von Ω summierte Ladungszahl; z_v ist natürlich so zu wählen, daß es kleiner als alle Atomkern-Koordinaten ist.

Das asymptotische Verhalten der Elektronendichte erlaubt es, eine "Oberflächen-Elektronendichte" n^s durch:

$$(2.136) \quad n^s(r) := n(r) - \Theta(z - z_b) n^\infty(r)$$

zu definieren, welche die Eigenschaft:

$$(2.137) \quad \lim_{z \rightarrow \pm\infty} n^s(r) = 0$$

hat. Sie setzt sich nach Gl. (2.133) aus dem Beitrag n^{ss} der Oberflächenzustände, sowie dem durch die Oberfläche bedingten Beitrag n^{sb} der Volumenzustände zusammen

$$(2.138) \quad n^s(r) = n^{ss}(r) + n^{sb}(r) \quad , \quad n^{sb}(r) := n^b(r) - \Theta(z - z_b) n^\infty(r)$$

Damit läßt sich die Neutralitätsbedingung (2.135) kurz durch

$$(2.139) \quad \int_{\Omega} n^s(r) d^3r = Z_v^b \quad , \quad \int_{\Omega_0} n^\infty(r) d^3r = Z$$

wiedergeben.

Eine weitere Möglichkeit, die Forderung nach Ladungsneutralität auszudrücken, besteht darin, sie als Summenregel für die Matrix $\bar{A}$ zu formulieren. Betrachtet man den Beitrag der Oberflächenzustände als gegeben, so läßt sich der Verlauf der Elektronendichte im Vakuum sowie im Oberflächenbereich durch die konkrete Form von $\bar{A}$ beschreiben. Tief im Kristall wird letztere unerheblich, da in die Berechnung der dort vorliegenden Elektronendichte n^∞ allein die Blochfunktionen eingehen. Die erste der beiden Gleichungen (2.139) wird also nur für geeignet gewähltes $\bar{A}$ erfüllt. Dieses Problem wurde unter Berücksichtigung der periodischen Struktur der Kristalle erstmals von Appelbaum und Blount (74f) untersucht. Sie berechnen den auf die Oberfläche zurückgehenden Beitrag der Volumenzustände zur Zustandsdichte durch Integration der lokalen Zustandsdichte N^b (Gl. (2.123)) über das Gebiet Ω , wobei im Bereich $z > z_b$ die volumenproportionalen Terme unberücksichtigt bleiben. Die Auswertung des Integrals stützt sich auf die aus der Schrödingergleichung gewonnene Beziehung (vgl. Ableitung der Gl. (2.55))

$$(2.140) \quad \begin{aligned} & \int_{-\infty}^{z_\ell} dz \frac{1}{|\bar{E}Z|} \int d^2r_{||} |\bar{\psi}_{\nu, \vec{k}, E}^b|^2 = \\ & \frac{1}{|\bar{E}Z|} \int d^2r_{||} \left(\partial_E \bar{\psi}_{\nu, \vec{k}, E}^b \cdot \partial_z \bar{\psi}_{\nu, \vec{k}, E}^b - \partial_E \partial_z \bar{\psi}_{\nu, \vec{k}, E}^b \cdot \bar{\psi}_{\nu, \vec{k}, E}^b \right) \end{aligned}$$

mit
$$z_\ell = z_b + \ell d$$
,

die es erlaubt, dieses Integral allein durch die asymptotischen Formen der Wellenfunktionen und damit durch die Matrix $\bar{A}$ auszudrücken. Die entstehenden Terme erfordern eine ausführliche Diskussion, die ich hier nicht wiederholen möchte. Nach einer weiteren Integration über den Fermi-Körper erhält man schließlich für die Neutralitätsbedingung (2.139) in Anlehnung an die in /65, S.146/ benutzte Darstellung die Gleichung:

$$(2.141) \quad N_F^{ss} + \frac{2}{|\bar{E}Z|} \int \frac{1}{|\bar{E}Z|} \int d^2\vec{k} \left\{ \frac{1}{\pi} \eta_F(\vec{k}) + \frac{1}{4} g_F(\vec{k}) \right\} + \frac{1}{\pi |\bar{E}Z|} \Delta \beta_F(z_b) = z_\nu^b$$

Darin ist

$$(2.142) \quad N_F^{ss} := \int_{-\infty}^{E_F} dE \int \frac{1}{|\bar{E}Z|} d^2\vec{k} N^{ss}(\vec{k}, E)$$

die Zahl der Elektronen in den Oberflächenzuständen unterhalb der Fermi-Energie,

$$(2.143) \quad \eta_F(\vec{k}) := \frac{1}{2} \arg (\det \bar{A}(\vec{k}, E_F))$$

die verallgemeinerte Streuphase bei der Fermi-Energie, und

$$(2.144) \quad g_F(\vec{k}) := \sum_{\nu, \mu} \Theta(E_F - E^{(\nu, \mu)}(\vec{k})) \operatorname{Re} \{ \bar{A}_{\nu, \mu}(\vec{k}, E^{(\nu, \mu)}(\vec{k})) c_{\nu, \mu}(\vec{k}) \}$$

mit

$$(2.145) \quad c_{\nu, \mu}(\vec{k}) := \lim_{E \rightarrow E^{(\nu, \mu)}} \int_{\Omega_0} \bar{\varphi}_{\nu}^* \bar{\varphi}_{\mu}$$

der Beitrag der zu den Ausnahmepunkten $E^{(\nu, \mu)}$ gehörigen Volumenzustände. Die Bezeichnung der Größe η_F als verallgemeinerte Streuphase beruht darauf, daß sie in dem einfachen Fall $\sigma(\vec{k}, E) = 1$ mit der Phasendifferenz zwischen ein- und auslaufender Blochwelle übereinstimmt. Der Term

$$(2.146) \quad \Delta\beta_F(z_b) := d \int_{-\infty}^{E_F} dE \int_{\vec{E} \times \vec{z}} d^2 \vec{k} \sum_{\mu=1}^{2\sigma} \int_{\vec{E} \times \vec{z}_b} d^2 r_{\parallel} \{ \partial_E \bar{\varphi}_{\mu, \vec{k}, E}^* \cdot \partial_z \bar{\varphi}_{\mu, \vec{k}, E} - \partial_E \partial_z \bar{\varphi}_{\mu, \vec{k}, E}^* \cdot \bar{\varphi}_{\mu, \vec{k}, E} \}$$

hängt mit den bei der Konstruktion der Blochfunktionen $\varphi_{\mu, \vec{k}, E} = \varphi_{n, \vec{k}, k}(\mu)$ auftretenden willkürlichen Phasenfaktoren zusammen. Bei einer Veränderung dieser Phasenfaktoren transformiert sich die Matrix $\bar{A}$ und damit η_F entsprechend. Die Größe $\Delta\beta_F$ kompensiert diese Änderung, sodaß die Summe beider Terme unverändert bleibt. Bei geeigneter Wahl der Phasen (/65, Gl. 4.53/) ist $\Delta\beta_F = 0$. Man beachte auch, daß die bei Berechnung der Elektronendichte auftretenden Friedel-Terme (Gl. (2.128)) invariant gegenüber solchen Phasentransformationen sind.

3. Das Variationsverfahren für die Wellenfunktionen und die Berechnung der Elektronendichte

3.1 Wahl der Ansatzfunktionen

Im Variationsverfahren werden Wellenfunktionen benützt, die im Außenraum (das Gebiet $z < z_s$) eine andere analytische Form haben als im kristallinen Halbraum (das Gebiet $z > z_s$). Während im Außenraum wegen der dort herrschenden einfachen Verhältnisse geeignete Ansatzfunktionen durch Lösung einer eindimensionalen Schrödingergleichung gewonnen werden können, müssen sie im Kristall durch ein Bandstrukturverfahren bestimmt werden. Dazu wurde für die vorliegende Arbeit eine modifizierte Fassung des APW-Verfahrens ("augmented plane wave") verwendet, welches in Abschnitt 3.1.2 näher beschrieben wird. Die Wellenfunktionen im kristallinen Halbraum werden dann als Linearkombinationen der gewöhnlichen sowie der verallgemeinerten Blochfunktionen angesetzt, wobei von letzteren nur diejenigen benutzt werden, die in den Kristall hinein abklingen. Für eine selbstkonsistente Berechnung der Oberflächeneigenschaften wird bei dem hier eingeschlagenen Weg vorausgesetzt, daß die Blochfunktionen ihrerseits in selbstkonsistenter Weise bestimmt wurden.

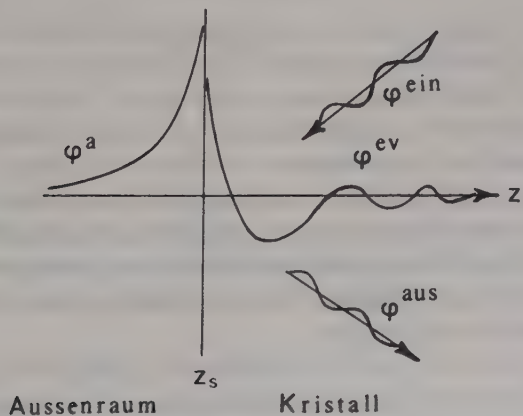


Abb. 3.1

Ansatzfunktionen beim Halbraumproblem (schematisch)

3.1.1 Allgemeine Form der Ansatzfunktionen

Im Außenraum erfolgt die Veränderung der potentiellen elektronischen Energie im wesentlichen in Richtung der Oberflächennormalen. Es liegt also nahe, dort für die Wellenfunktionen ψ und χ die auf Laue (/75/) zurückgehende "gemischte Darstellung" mit einer endlichen Zahl von planaren Fourierkoeffizienten zu benutzen. Als Ansatzfunktion können Funktionen φ^a dienen, welche formal mit den Gliedern einer Fourierreihe übereinstimmen.

$$(3.1) \quad \varphi_{\mathbf{k},E,\bar{\mathbf{G}}}^a(\mathbf{r}) = \hat{\varphi}_{\mathbf{k},E,\bar{\mathbf{G}}}^a(z) e^{i(\bar{\mathbf{k}} + \bar{\mathbf{G}})\mathbf{r}_{\parallel}} \quad \bar{\mathbf{G}} \in \mathbf{G}_2^*$$

Für die Vorfaktoren $\hat{\varphi}^a$ wähle ich diejenigen Lösungen der eindimensionalen Schrödingergleichung

$$(3.2) \quad \left\{ -\frac{d^2}{dz^2} + (\bar{\mathbf{k}} + \bar{\mathbf{G}})^2 + V_0(z) - E \right\} \hat{\varphi}_{\mathbf{k},E,\bar{\mathbf{G}}}^a(z) = 0 \quad ,$$

welche für $z \rightarrow -\infty$ gegen Null gehen und somit die Randbedingung (2.72) erfüllen. V_0 ist die über eine Ebene parallel zur Oberfläche gemittelte potentielle Energie:

$$(3.3) \quad V_0(z) = \frac{1}{|\bar{\mathbf{E}}\bar{\mathbf{Z}}| |\bar{\mathbf{E}}\bar{\mathbf{Z}}|} \int V(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r}_{\parallel}$$

Die Funktionen φ^a sind durch die angeführten Bedingungen nur bis auf einen freien Zahlenfaktor bestimmt; er kann willkürlich gewählt werden und wird durch den Entwicklungskoeffizienten des jeweils betrachteten Zustands nach dieser Ansatzfunktion geeignet kompensiert. Die Differentialgleichung (3.2) bereitet keine numerischen Schwierigkeiten und wurde mit einem auf dem Runge-Kutta-Verfahren beruhenden Rechenprogramm (/76/) gelöst. Da der dafür notwendige Zeitaufwand gegenüber dem Gesamtbedarf an Rechenzeit für die Bestimmung der Elektronendichte vernachlässigbar ist, werden die Funktionen φ^a im Unterschied zu den Ansatzfunktionen im Kristall in jedem Zyklus des Selbstkonsistenzverfahrens neu bestimmt.

Für die Volumenzustände wähle ich in Übereinstimmung mit der speziellen Gestalt (2.111) ihrer asymptotischen Formen den Ansatz:

$$(3.4) \quad \psi_{\nu, \bar{k}, E}^b = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left\{ \begin{array}{ll} \varphi_{\nu, \bar{k}, E} + \sum_{\mu=1}^{\sigma(\bar{k}, E)} A_{\nu, \mu}(\bar{k}, E) \varphi_{\mu + \sigma, \bar{k}, E} + \sum_{\mu=1}^{\rho(\bar{k}, E)} B_{\nu, \mu}(\bar{k}, E) \varphi_{\mu + 2\sigma, \bar{k}, E} & z > z_s \\ \sum_{\mu=1}^{q(\bar{k}, E)} C_{\nu, \mu}(\bar{k}, E) \varphi_{\bar{k}, E, \bar{G}_\mu}^a & z < z_s \end{array} \right\}$$

$$(3.5) \quad \chi_{\nu, \bar{k}, E}^b = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left\{ \begin{array}{ll} \varphi_{\nu + \sigma, \bar{k}, E} + \sum_{\mu=1}^{\sigma(\bar{k}, E)} D_{\nu, \mu}(\bar{k}, E) \varphi_{\mu, \bar{k}, E} + \sum_{\mu=1}^{\rho(\bar{k}, E)} E_{\nu, \mu}(\bar{k}, E) \varphi_{\mu + 2\sigma, \bar{k}, E} & z > z_s \\ \sum_{\mu=1}^{q(\bar{k}, E)} F_{\nu, \mu}(\bar{k}, E) \varphi_{\bar{k}, E, \bar{G}_\mu}^a & z < z_s \end{array} \right\}$$

mit $\nu = 1, \dots, \sigma(\bar{k}, E)$, $\text{Im } k_{\perp} \geq 0$.

Für die Oberflächenzustände wähle ich in Übereinstimmung mit der Randbedingung (2.73) den Ansatz:

$$(3.6) \quad \psi_{n, \bar{k}}^s = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{array}{ll} \sum_{\mu=1}^{\rho(\bar{k}, E)} B_m(n, \bar{k}) \varphi_{\mu + 2\sigma, \bar{k}, E} & z > z_s \\ \sum_{\mu=1}^{q(\bar{k}, E)} C_m(n, \bar{k}) \varphi_{\bar{k}, E, \bar{G}_\mu}^a & z < z_s \end{array} \right\}$$

$$(3.7) \quad \chi_{n, \bar{k}}^s = \psi_{n, \bar{k}}^s$$

mit $n = 1, 2, \dots, p+q$. Der Faktor $1/\sqrt{2}$ ist hier bedeutungslos und soll lediglich eine einheitliche Schreibweise der Volumen- und der Oberflächenzustände ermöglichen. Die Abzählung der Gittervektoren $\bar{G} \in G_2^*$ hängt von $\bar{k}$ (und E) ab und wird so gewählt, daß die langsam abklingenden Ansatzfunktionen niedrige Nummern erhalten.

Die Verwendung der (verallgemeinerten) Blochfunktionen nicht nur im asymptotischen Bereich $z > z_b$, sondern im gesamten kristallinen Halbraum ist nur beim Modell des idealen Halbraums möglich und stützt sich auf die Annahme, daß der Oberflächenbereich in einem Metall nur etwa eine Schicht überdeckt. Ein wesent-

licher Vorteil dieses einfachen Ansatzes besteht darin, daß die vergleichsweise aufwendige Berechnung der Ansatzfunktionen im Kristall nur einmal, nämlich für die potentielle Energie des unbeschränkten Kristalls, durchgeführt werden muß. Im kristallinen Halbraum werden die Oberflächeneffekte demnach allein durch die Matrizen $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{D}$ und $\mathbf{E}$ beschrieben.

Der Verzicht auf die Anpassung der Blochfunktionen an die Veränderung der potentiellen Energie im Oberflächenbereich hat allerdings den Nachteil, daß der Raum der darstellbaren Halbraumzustände ziemlich klein ist, da jeweils nur eine geringe Zahl von Blochfunktionen im Kristall zur Verfügung steht. Beim Cu(111)-Problem hat für das hier gewählte Netz von $\mathbf{k}$ -Punkten (s. Abschnitt 3.3.2) im Fall der Volumenzustände die Zahl $1 + \sigma + p$ solcher Ansatzfunktionen Werte zwischen 3 und 7, worin bis zu $p=5$ abklingende und bis zu $1 + \sigma = 6$ propagierende Blochfunktionen enthalten sind. Die Menge der abklingenden Blochfunktionen ist zwar theoretisch unbegrenzt, wird aber bei numerischen Rechnungen durch die mit wachsendem Abstand von der reellen $k_{\perp}$ -Achse zunehmende Unsicherheit der Bandstrukturechnungen eingeschränkt (vgl. (3.22)).

Im Außenraum werden je nach Symmetrie des Zustandes zwischen $q=14$ und $q=25$ (meist ca. 20) verschiedene Ansatzfunktionen benutzt, die darüberhinaus an den jeweiligen Verlauf der potentiellen elektronischen Energie angepaßt werden. Diese Zahl wird gleichgesetzt der Zahl der planaren Fourierkoeffizienten, welche benötigt werden, um die im Kristall verwendeten Blochfunktionen auf der Oberfläche $z=z_s$ darzustellen. Damit dürfte der obige Ansatz im Außenraum genügend flexibel sein, während dies für den kristallinen Bereich zweifelhaft ist.

Die in den Gleichungen (3.4)–(3.7) auftretende Energie kann im Fall der Volumenzustände bei festgehaltenem $\bar{\mathbf{k}}$ beliebige Werte aus den jeweils zulässigen Intervallen annehmen. Die für die Oberflächenzustände maßgeblichen diskreten Energien sind dagegen im vorhinein nicht genau bekannt. Da an der Cu(111)-Oberfläche nach dem experimentellen Befund jeweils nur 1 besetztes Band existiert, liegt es nahe, die Ansatzfunktionen für eine Energie in der Nähe dieses Bandes zu bestimmen. Bei einer eventuellen Ausdehnung der Rechnung auf unbesetzte Oberflächenzustände müßte der Ansatz (3.6) durch zusätzliche Funktionen zu geeigneten Energien erweitert werden.

Die in Abschnitt 2.3.3 angegebenen Beziehungen für die Reflexionskoeffizienten $\bar{\mathbf{A}}$ und $\bar{\mathbf{D}}$ gelten sinngemäß auch für die Entwicklungskoeffizienten $\mathbf{A}$ bis $\mathbf{F}$ der durch Gl. (3.4)–(3.5) beschriebenen Volumenzustände. Die Unterschiede rühren daher, daß letztere auf die gewöhnlichen Blochfunktionen φ statt auf die stromnor-

mierten Blochfunktionen $\bar{\varphi}$ bezogen sind; dies hat zur Folge, daß die Matrizen der Reflektionskoeffizienten nicht mehr hermitesch sind.

Zunächst führt die lineare Abhängigkeit der Funktionen φ und ihrer Adjungierten χ auf die Beziehungen:

$$(3.8) \quad D(\bar{k}, E) = A(\bar{k}, E)^{-1}$$

$$(3.9) \quad E(\bar{k}, E) = A(\bar{k}, E)^{-1} B(\bar{k}, E)$$

$$(3.10) \quad F(\bar{k}, E) = A(\bar{k}, E)^{-1} C(\bar{k}, E)$$

Wegen der Vereinbarungen (2.52), (2.53), (2.106) und (2.107) über die Abzählung und die Phasen der Blochfunktionen bzw. der Volumenzustände gelten für die Entwicklungskoeffizienten der zeitinvertierten Volumenzustände die Gleichungen:

$$(3.11) \quad A(-\bar{k}, E) = \{ A(\bar{k}, E)^{-1} \}^*$$

$$(3.12) \quad B(-\bar{k}, E) = \{ A(\bar{k}, E)^{-1} B(\bar{k}, E) \}^*$$

$$(3.13) \quad C(-\bar{k}, E) = \{ A(\bar{k}, E)^{-1} C(\bar{k}, E) \}^*$$

Bei den Oberflächenzuständen führt die Zeitinversion dagegen auf die Beziehungen

$$(3.14) \quad B(n, -\bar{k}) = B(n, \bar{k})^* \quad , \quad C(n, -\bar{k}) = C(n, \bar{k})^*$$

für die Vektoren der Entwicklungskoeffizienten. Bei beiden Typen von Zuständen gilt die auf der Punktsymmetrie des Halbraums beruhende Gl. (2.109) für alle Entwicklungskoeffizienten.

3.1.2 Das MAPW-Verfahren

In einem Kristall sind die Wellenfunktionen der Elektronen in der unmittelbaren Umgebung der Atomkerne starken Veränderungen unterworfen, die sich am besten unter Bezug auf ein im Atomkern zentriertes Kugelkoordinatensystem darstellen lassen. Insbesondere die Funktionen zu niedrigen Energien ("Rump fzustände") ähneln dort den entsprechenden atomaren Wellenfunktionen. In einiger Entfernung von den Atomkernen sind die Kristallwellenfunktionen demgegenüber wenig veränderlich und können gut mit Hilfe einer endlichen Fourierreihe beschrieben werden. Das auf Slater zurückgehende APW-Verfahren (/77/,

/78/) zur Lösung der Schrödingergleichung trägt diesen Verhältnissen dadurch Rechnung, daß der Raum unterteilt wird in um die Atomkerne zentrierte Kugeln einerseits und das restliche Gebiet andererseits und daß in beiden Gebieten geeignete unterschiedliche Darstellungen der Wellenfunktionen sowie der potentiellen Energie benutzt werden.

Die von Bross entwickelte Modifikation des APW-Vefahrens, das MAPW-Verfahren, weist gegenüber der Fassung von Slater zwei Besonderheiten auf: Zum einen handelt es sich um ein lineares Verfahren, zum anderen sind die berechneten Wellenfunktionen im ganzen Raum (insbesondere auf der Oberfläche der "APW-Kugeln") stetig differenzierbar. Die Einzelheiten dieser Methode sind ausführlich dokumentiert (/79/, /80/), sodaß ich mich auf die Zusammenstellung der für das Oberflächenproblem wesentlichen Gesichtspunkte beschränke.

In dem hier vorliegenden Fall eines Kristalls mit einem Atom pro Elementarzelle haben die (verallgemeinerten) Blochfunktionen im MAPW-Formalismus die Gestalt:

$$\begin{aligned}
 \tilde{\varphi}_{n,k}(r) &= \tilde{\varphi}_{n,k}^F(r) + \sum_{R \in G_3} \Theta(r_0 - |r - R|) e^{ikR} \tilde{\varphi}_{n,k}^K(r - R) \\
 \tilde{\varphi}_{n,k}^F(r) &= \sum_{j=1}^{j_{\max}(k)} v(n,k,G_j) e^{i(k+G_j)r} \\
 \tilde{\varphi}_{n,k}^K(r) &= 4\pi \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} i^{\ell} Y_{\ell,\nu}(r^0) \cdot \left\{ \sum_{s=1}^{s_{\max}} A_{s,\ell,\nu}(n,k) R_{s,\ell}(|r|) \right. \\
 &\quad \left. - \sum_{j=1}^{j_{\max}(k)} v(n,k,G_j) j_{\ell}(|k+G_j||r|) Y_{\ell,\nu}((k+G_j)^0) \right\}
 \end{aligned}
 \tag{3.15}$$

Darin ist Θ die Heaviside-Funktion, die $Y_{\ell,\nu}$ sind die auf der Einheitskugel im $\mathbb{R}^3$ definierten Kugelflächenfunktionen (vgl. Anhang A.2) und die j_{ℓ} sind die sphärischen Besselfunktionen (vgl. etwa /81, Kap. 10/); der hochgestellte Index 0 bezeichnet den Einheitsvektor. Die vom Ausbreitungsvektor unabhängigen Radialfunktionen $R_{s,\ell}$ sind Lösungen der eindimensionalen Schrödingergleichungen zu den Energien $E_{s,\ell}$

$$\frac{d^2}{dr^2} R_{s,\ell}(r) + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} R_{s,\ell}(r) + \left\{ E_{s,\ell} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - V^{\infty,sp}(r) \right\} R_{s,\ell}(r) = 0
 \tag{3.16}$$

mit dem sphärischen Mittel $V^{\infty,sp}$ zur potentiellen Energie V^{∞} des unbeschränkten Kristalls. Die Wahl eines Satzes von Energien $E_{s,\ell}$ ist entscheidend für den numerischen Erfolg des Verfahrens. Im Fall von Kupfer sind geeignete Parameter zu dem Ansatz (3.15) bekannt. Es genügt, zu jedem der 3 Drehimpulse mit $\ell = 0, 1$ und 2 jeweils $s_{\max} = 3$ Radialfunktionen zu betrachten. Die reziproken Gittervektoren $\mathbf{G}_j$ werden so ausgewählt, daß bei vorgegebenem $\mathbf{k}$ alle Gittervektoren mit

$$(3.17) \quad (\text{Re } \mathbf{k} + \mathbf{G}_j)^2 \leq 16.9 \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2$$

Berücksichtigung finden.

Bei komplexen Ausbreitungsvektoren ist wegen der Unmöglichkeit einer sinnvollen analytischen Fortsetzung der Kugelflächenfunktionen der Term $Y_{\ell,v}((\mathbf{k} + \mathbf{G})^0)$ eigentlich durch das Koordinatenpolynom $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^\ell \cdot Y_{\ell,v}((\mathbf{k} + \mathbf{G})^0)$ mit $|\mathbf{k} + \mathbf{G}| = \sqrt{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}$ zu ersetzen. Da aber die Kugelflächenfunktionen immer zusammen mit den sphärischen Besselfunktionen auftreten und letztere gerade den Faktor $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^\ell$ enthalten, erhält man die richtigen Ergebnisse auch dann, wenn man formal immer die für reelle Argumente gültige Schreibweise (3.15) benutzt.

Als Radius der APW-Kugel wird bei Rechnungen zum unbeschränkten Kristall meist der maximale Wert r_{APW} benutzt, bei welchem die Kugeln zu benachbarten Atomen einander gerade berühren. Dieser Wert ist nun allerdings größer als der Abstand d zweier Netzebenen, sodaß die zu einer Einzelschicht gehörigen Kugeln über die Schichtgrenzen hinausragen. Dies macht es notwendig, beim Oberflächenproblem die entstehenden Kugelkalotten getrennt zu behandeln, was zu einer deutlichen Erhöhung des programmtechnischen Aufwands führt. Um dieses Problem zu umgehen, wähle ich kleinere APW-Kugeln mit dem Radius

$$(3.18) \quad r_0 = \frac{d}{2}$$

welche bei bzgl. der Atomlagen symmetrischer Anordnung der zugehörigen Einzelschichten ganz innerhalb dieser Schichten liegen. Diese Vorgehensweise ist jedoch nur für sehr wenige niedrig indizierte Oberflächen, darunter die (111)-Oberfläche eines kubisch flächenzentrierten Kristalls, möglich. Bei einem kleineren Kugelradius muß nämlich eine größere Zahl von reziproken Gittervektoren in dem Ansatz (3.15) berücksichtigt werden, um die Wellenfunktionen mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen; dadurch wird rasch die Leistungsgrenze der gegenwärtigen Rechanlagen erreicht.

Bei den Rumpfelektronen ist die Abhängigkeit der Blochfunktionen vom Ausbrei-

tungsvektor so gering, daß sie üblicherweise völlig vernachlässigt wird. Es ist dann nicht nötig, sie in das im folgenden Absatz zu besprechende Variationsverfahren einzubeziehen. Vielmehr können die zugehörigen Wellenfunktionen wie beim atomaren Problem, das heißt im wesentlichen durch die Lösung der Radialdifferentialgleichung (3.16), bestimmt werden. Die Energien $E_{s,\ell}$ werden in diesem Fall durch die an die Radialfunktionen zu stellenden Randbedingungen bestimmt, nämlich: reguläres Verhalten am Ort des Atomkerns und Abfall auf den Wert Null in einiger Entfernung von diesem. Bei der vorliegenden Arbeit wurden von den insgesamt 29 Elektronen pro Kupferatom die der atomaren Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^6$ entsprechenden 10 inneren Elektronen zum Rumpf gezählt. Die Wellenfunktionen dieser Elektronen klingen bereits innerhalb der kleinen APW-Kugeln in guter Näherung auf Null ab, so daß sie formal durch den Ansatz (3.15) beschrieben werden können, wenn man den Vektor $\mathbf{k}$ sowie alle Koeffizienten v und alle Koeffizienten A bis auf einen Null setzt. Die Rumpfelektronen werden daher im folgenden meist nicht ausdrücklich erwähnt; sie sind in die für die äußeren Elektronen formulierte Darstellung sinngemäß einzuschließen.

Für die äußeren Elektronen erfolgt die Lösung der Schrödingergleichung über das zugehörige Variationsproblem, welches bei komplexem Ausbreitungsvektor als Bivariationsproblem zu formulieren ist (vgl. Abschnitt 2.2.1). Die Bedingung der stetigen Differenzierbarkeit der Wellenfunktionen auf der Kugeloberfläche wird dabei durch entsprechende Terme im Variationsausdruck (Lagrangesche Multiplikatormethode) berücksichtigt. Dies führt für jeden $\mathbf{k}$ -Wert auf eine verallgemeinerte algebraische Eigenwertgleichung deren Lösung die Energien $E_n(\mathbf{k})$ und die Entwicklungskoeffizienten $v(n, \mathbf{k}, \mathbf{G}_j)$ und $A_{s,\ell} v(n, \mathbf{k})$ liefert. Die MAPW-Funktionen sind also in der Regel nirgends punktweise Lösungen der Schrödingergleichung, d.h. es gilt:

$$(3.19) \quad (H^\infty - E_n(\mathbf{k})) \tilde{\varphi}_{n,\mathbf{k}} \neq 0$$

Jedoch erfüllen auch diese Näherungslösungen exakt die für das Oberflächenproblem wichtige Beziehung:

$$(3.20) \quad \int_{\Omega_0} d^3r \tilde{\varphi}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})^* \{H^\infty - E_n(\mathbf{k})\} \tilde{\varphi}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0$$

Ungünstiger liegen die Verhältnisse dagegen bei den im Funktional zur Bestimmung der Halbraumzustände (Gl. (2.84), (3.23)) auftretenden Oberflächenintegralen. Insbesondere erfüllen die MAPW-Funktionen nur näherungsweise die für

den Strom der Blochwellen gültige Gleichung (2.56), welche in Form der Adjunktionsbeziehung (2.85) eine unverzichtbare Grundlage für die Bestimmung der Volumenzustände bildet. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Satz von MAPW-Funktionen liegen die Fehler der Ströme meist unter 5 %; in Einzelfällen können jedoch bei kleinen Strömen sehr hohe prozentuale Abweichungen (100 %) auftreten. Die numerischen Fehler bei den Oberflächenintegralen sind ein weiterer Ausdruck der allgemeinen Erfahrung mit Variationsmethoden, nach welcher die Ansatzfunktionen in der Regel deutlich ungenauer sind als die Funktionalwerte.

Zur Konstruktion der Halbraumzustände (3.4)–(3.7) ist die Kenntnis aller (verallgemeinerter) Blochfunktionen zu vorgegebenen Werten des planaren Ausbreitungsvektors $\bar{\mathbf{k}}$ und der Energie E erforderlich. Dieses Problem wurde im Rahmen des MAPW-Formalismus durch ein Such- und Probiervverfahren gelöst, wobei bei festgehaltenem Wert von $\mathbf{k}_{||} = \bar{\mathbf{k}}$ die Werte von $\mathbf{k}_{\perp} \in \mathbb{C}$ so lange variiert werden, bis die gewünschte Energie erreicht ist. Das Suchverfahren erfordert in jedem Schritt, d.h. für den jeweils erreichten komplexen $\mathbf{k}$ -Vektor, die Lösung des oben angesprochenen Eigenwertproblems, sowie die Bestimmung des Gradienten der Energie nach dem Ausbreitungsvektor, $\text{grad}_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})$. Letztere Größe kann beim MAPW-Verfahren mit ähnlicher Genauigkeit wie die Energie selbst bestimmt werden und gestattet in einer kleinen Umgebung des betrachteten Punktes $\mathbf{k}_0$ eine lineare Extrapolation auf den Punkt $\mathbf{k}$ zur Zielenergie E gemäß:

$$(3.21) \quad E = E_n(\mathbf{k}) \approx E_n(\mathbf{k}_0) + \text{grad}_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) \Big|_{\mathbf{k}_0} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$$

Das Suchverfahren arbeitet in der Regel erfolgreich, wenn ein geeigneter Startpunkt gewählt wird. Für die Wahl solcher Startpunkte gibt es jedoch kein allgemein anwendbares Rezept; vielmehr muß man sich einen Überblick über die gesamte komplexe Bandstruktur in dem interessierenden Bereich – am besten durch rechnerische Verfolgung aller reellen Linien – verschaffen und gegebenenfalls mehrere Startpunkte ausprobieren. Aus Gründen der numerischen Stabilität des MAPW-Verfahrens wurden nur Lösungen mit

$$(3.22) \quad |\text{Im } k_{\perp}| < \frac{2\pi}{a}$$

akzeptiert. Als Alternative zu dem geschilderten aufwendigen Suchverfahren besteht die Möglichkeit, ein Eigenwertproblem nicht für die Energien, sondern für die gesuchten $k_{\perp}$ -Werte zu formulieren (/65 Kap. 3.1.2/, /82/). Solche Verfahren standen für die vorliegende Arbeit jedoch leider nicht zur Verfügung.

3.2 Bestimmung der Näherungslösungen für die Halbraumzustände

3.2.1 Lösung des Variationsproblems

Die im Abschnitt 3.1 näher beschriebenen Ansatzfunktionen φ führen auf Wellenfunktionen des Halbraumproblems ψ und χ , welche im ganzen Raum mit Ausnahme der Oberflächen $z=z_s$ stetig differenzierbar sind. In dieser Situation ist das Funktional J (Gl. (2.84)) durch ein Funktional K zu ergänzen, welches Integrale über die Oberfläche enthält. In Anlehnung an /69/ und /83/ wähle ich:

$$\begin{aligned}
 K(\chi, \psi; \eta, \varrho, \tau) = & \\
 (3.23) \quad & - \frac{1}{2} \overline{EZ}_s \int (\partial_z \chi_a^* + \partial_z \chi_i^*) (\psi_a - \psi_i) - (\chi_a^* + \chi_i^*) (\partial_z \psi_a - \partial_z \psi_i) \\
 & - \frac{\eta}{2} \overline{EZ}_s \int (\partial_z \chi_a^* - \partial_z \chi_i^*) (\psi_a - \psi_i) - \frac{\eta}{2} \overline{EZ}_s \int (\chi_a^* - \chi_i^*) (\partial_z \psi_a - \partial_z \psi_i) \\
 & - \varrho \overline{EZ}_s \int (\chi_a^* - \chi_i^*) (\psi_a - \psi_i) - \tau \overline{EZ}_s \int (\partial_z \chi_a^* - \partial_z \chi_i^*) (\partial_z \psi_a - \partial_z \psi_i)
 \end{aligned}$$

Darin bezeichnet $\overline{EZ}_s$ eine planare Elementarzelle auf der Oberfläche $z=z_s$. Die Indices a = "außen" und i = "innen" beziehen sich auf die links- bzw. rechtsseitigen Grenzwerte der jeweiligen Wellenfunktion bei $z=z_s$. Die Parameter $\eta \in \mathbb{C}$ und $\varrho, \tau \in \mathbb{R}$ können willkürlich gewählt werden und sind für die Bestimmung der exakten Lösungen der Schrödingergleichung bedeutungslos, da ihre Beifaktoren für alle überall stetig differenzierbaren Wellenfunktionen ψ und χ verschwinden. Bei der Berechnung von Näherungslösungen können sie jedoch benutzt werden, um bestimmte Anforderungen an die Lösungen mehr oder weniger zu betonen (vgl. Abschnitt 3.2.2).

Die Beziehung (2.87) über den Wert des Funktionals J für exakte (punktweise) Lösungen der Schrödingergleichung lautet im Rahmen des Ansatzes (3.4) – (3.7):

$$(3.24) \quad J(\chi_\lambda, \psi_\lambda) = i S_{\lambda+\sigma, \lambda+\sigma} A_{\lambda, \lambda}$$

wobei $\lambda, x = 1, \dots, \sigma$ ist und S den durch Gl. (2.60) definierten Strom bezeichnet. Eine weitere zusätzliche Überlegung zum Funktional J wird durch die Verwendung von Näherungslösungen für die Blochfunktionen erforderlich und betrifft die über

den asymptotischen Bereich im Kristall zu erstreckenden Integrale über diese Funktionen. Allgemein kann man schreiben:

$$(3.25) \quad \int_{z_b}^{\infty} \int_{\mathbb{E}^2} \varphi_{\nu, \vec{k}, E}^* (H - E) \varphi_{\mu, \vec{k}, E} = \int_{z_b}^{\infty} \int_{\mathbb{E}^2} \varphi_{\nu, \vec{k}, E}^* (H^{\infty} - E) \varphi_{\mu, \vec{k}, E} + \int_{z_b}^{\infty} \int_{\mathbb{E}^2} \varphi_{\nu, \vec{k}, E}^* (V - V^{\infty}) \varphi_{\mu, \vec{k}, E}$$

Für exakte Lösungen der Schrödingergleichung des unbeschränkten Kristalls hat das erste Integral auf der rechten Seite den Wert Null; die Existenz des zweiten Integrals in gewöhnlichem Sinne wird dadurch gesichert, daß $V - V^{\infty}$ genügend schnell abklingt. Für die mit dem MAPW-Verfahren konstruierten Blochfunktionen liefert jedoch wegen Gl. (3.19) auch das erste Integral einen Beitrag, welcher sich wegen der Periodizität der potentiellen Energie V^{∞} und wegen des Translationsverhaltens der MAPW-Funktionen zu

$$(3.26) \quad \int_{z_s}^{\infty} \int_{\mathbb{E}^2} \varphi_{\nu, \vec{k}, E}^* (H^{\infty} - E) \varphi_{\mu, \vec{k}, E} = \sum_{\ell=0}^{\infty} e^{i(k_{\perp}^{(\mu)} - k_{\perp}^{(\nu)*}) \cdot d \ell} \int_{\Omega_0} \varphi_{\nu, \vec{k}, E}^* (H^{\infty} - E) \varphi_{\mu, \vec{k}, E}$$

ergibt; darin ist in Übereinstimmung mit dem Ansatz (3.4)–(3.7) die Koordinate z_b durch die Oberflächenkoordinate z_s ersetzt worden. Falls das Integral in Gl. (3.26) wenigstens *eine* abklingende Blochfunktion enthält, so ist die rechtsstehende unendliche Reihe in gewöhnlichem Sinne konvergent und ihr Wert kann durch die Summenformel für geometrische Reihen bestimmt werden. Im anderen Fall, also für $\text{Im } k_{\perp}^{(\nu)} = \text{Im } k_{\perp}^{(\mu)} = 0$, wird das Verhalten der unendlichen Reihe durch die Beziehung (2.118) beschrieben, in welcher der Punkt $k_{\perp}^{(\nu)} = k_{\perp}^{(\mu)}$ eine ausgezeichnete Rolle spielt. Bei gleichen Ausbreitungsvektoren hat aber auch für die MAPW-Funktionen das Integral über das Gebiet Ω_0 den Wert Null (Gl. (3.20)), sodaß

$$(3.27) \quad \int_{z_s}^{\infty} \int_{\mathbb{E}^2} \varphi_{\nu, \vec{k}, E}^* (H^{\infty} - E) \varphi_{\mu, \vec{k}, E} = (1 - \delta_{\nu, \mu}) \{ 1 - e^{i(k_{\perp}^{(\mu)} - k_{\perp}^{(\nu)*}) \cdot d} \}^{-1} \int_{\Omega_0} \varphi_{\nu, \vec{k}, E}^* (H^{\infty} - E) \varphi_{\mu, \vec{k}, E}$$

gilt. Damit sind alle im Funktional J auftretenden Integrale auf in gewöhnlichem Sinne konvergente Integrale zurückgeführt und können mit den üblichen numerischen Methoden bestimmt werden (vgl. Abschnitt 3.2.3).

Im folgenden wird die Abhängigkeit der Größen von $\bar{k}$ und E unterdrückt, um die Lösung des Variationsproblems übersichtlicher zu beschreiben. Zusätzlich seien die Ansatzfunktionen gemäß

$$(3.28) \quad \varphi_\nu := \varphi_{\nu, \bar{k}, E} \Theta(z - z_s) \quad \nu = 1, \dots, 2\sigma + p$$

$$(3.29) \quad \varphi_\nu := \varphi_{\bar{k}, E, \bar{G}}^a \Theta(z_s - z) \quad \nu = 2\sigma + p + 1, \dots, 2\sigma + p + q$$

einheitlich durch φ_ν mit $\nu = 1, \dots, 2\sigma + p + q$ bezeichnet; für die Entwicklungskoeffizienten gelte entsprechend:

$$(3.30) \quad A_{\nu, \mu + \sigma} := B_{\nu, \mu} \quad D_{\nu, \mu + \sigma} := E_{\nu, \mu} \quad \mu = 1, \dots, p$$

$$(3.31) \quad A_{\nu, \mu + 2\sigma + p} := C_{\nu, \mu} \quad D_{\nu, \mu + 2\sigma + p} := F_{\nu, \mu} \quad \mu = 1, \dots, q$$

Das Funktional J (Gl. (2.84)) hat dann mit der speziellen Wahl (3.23) für das Funktional K und mit dem Ansatz (3.4)–(3.5) für die Volumenzustände die Form:

$$(3.32) \quad \begin{aligned} J^b(\chi_\lambda, \psi_x) = & J_{\lambda + \sigma, x} + \sum_{\mu=1}^{\sigma+p+q} A_{x, \mu} J_{\lambda + \sigma, \mu + \sigma} \\ & + \sum_{\nu=1}^{\sigma} D_{\lambda, \nu}^* \cdot \{ J_{\nu, x} + \sum_{\mu=1}^{\sigma+p+q} A_{x, \mu} J_{\nu, \mu + \sigma} \} \\ & + \sum_{\nu=\sigma+1}^{\sigma+p+q} D_{\lambda, \nu}^* \cdot \{ J_{\nu + \sigma, x} + \sum_{\mu=1}^{\sigma+p+q} A_{x, \mu} J_{\nu + \sigma, \mu + \sigma} \} \end{aligned}$$

mit $\lambda, x = 1, \dots, \sigma$. Bei Betrachtung der Oberflächenzustände ist $\sigma = 0$ zu setzen und es entfallen alle Matricelemente mit Indices $\leq 2\sigma$; dadurch vereinfacht sich Gl. (3.32) zu:

$$(3.33) \quad J^{ss}(\chi, \psi) = \sum_{\nu=1}^{p+q} D_\nu^* \sum_{\mu=1}^{p+q} A_\mu J_{\nu, \mu}$$

Die quadratische Matrix $J = (J_{\nu, \mu}; \nu, \mu = 1, \dots, 2\sigma + p + q)$ ist die Summe einer hermiteschen Matrix $\hat{J}$ und einer anhermiteschen Diagonalmatrix, welche die Ströme der propagierenden Blochfunktionen enthält.

$$(3.34) \quad J_{\nu, \mu} = \hat{J}_{\nu, \mu} + \frac{i}{2} J_{\nu, \mu}^{St}$$

$$(3.35) \quad \hat{J}_{\nu,\mu} = \hat{J}_{\nu,\mu}^*$$

$$(3.36) \quad J_{\nu,\mu}^{\text{St}} = \begin{cases} |S_{\nu,\mu}| \delta_{\nu,\mu} & \nu = 1, \dots, 2\sigma \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Die Elemente der Matrix $\hat{J}$ setzen sich zusammen aus den Matrixelementen des Hamiltonoperators, den zugehörigen Oberflächentermen und den von den freien Parametern η, ϱ und τ abhängigen Beiträgen aus dem Funktional K:

$$(3.37) \quad \hat{J}_{\nu,\mu} = \begin{cases} H_{\nu,\mu} - \frac{i}{2}(1 - \delta_{\nu,\mu}) S_{\nu,\mu} + \hat{K}_{\nu,\mu} & \begin{matrix} \nu = 1, \dots, 2\sigma \\ \mu = 1, \dots, \nu \end{matrix} \\ H_{\nu,\mu} - \frac{i}{2} S_{\nu,\mu} + \hat{K}_{\nu,\mu} & \begin{matrix} \nu = 2\sigma+1, \dots, 2\sigma+p \\ \mu = 1, \dots, \nu \end{matrix} \\ -\frac{i}{2} S_{\nu,\mu} - \hat{K}_{\nu,\mu} & \begin{matrix} \nu = 2\sigma+p+1, \dots, 2\sigma+p+q \\ \mu = 1, \dots, 2\sigma+p \end{matrix} \\ H_{\nu,\mu} + \frac{i}{2} S_{\nu,\mu} + \hat{K}_{\nu,\mu} & \begin{matrix} \nu = 2\sigma+p+1, \dots, 2\sigma+p+q \\ \mu = 2\sigma+p+1, \dots, 2\sigma+p+q \end{matrix} \end{cases}$$

$$(3.38) \quad H_{\nu,\mu} = \int_{\Omega} \varphi_{\nu}^* (H - E) \varphi_{\mu}$$

$$(3.39) \quad S_{\nu,\mu} = \frac{1}{i} \int_{\overline{E}Z_S} \varphi_{\nu}^* \cdot \partial_Z \varphi_{\mu} - \partial_Z \varphi_{\nu}^* \cdot \varphi_{\mu}$$

$$(3.40) \quad \hat{K}_{\nu,\mu} = \eta \int_{\overline{E}Z_S} \varphi_{\nu}^* \cdot \partial_Z \varphi_{\mu} + \eta^* \int_{\overline{E}Z_S} \partial_Z \varphi_{\nu}^* \cdot \varphi_{\mu} \\ + \varrho \int_{\overline{E}Z_S} \varphi_{\nu}^* \cdot \varphi_{\mu} + \tau \int_{\overline{E}Z_S} \partial_Z \varphi_{\nu}^* \cdot \partial_Z \varphi_{\mu}$$

Die Näherungslösungen für die Halbraumzustände des Typs χ bzw. ψ erhält man aus den je $\sigma+p+q$ Bedingungen

$$(3.41) \quad \frac{\partial J}{\partial \lambda_{\lambda,\mu}^*} \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial J}{\partial A_{\chi,\mu}} \stackrel{!}{=} 0 \quad \mu = 1, \dots, \sigma+p+q$$

welche lineare Bestimmungsgleichungen für die Entwicklungskoeffizienten $A_{\chi,\mu}$, bzw. $D_{\lambda,\mu}^*$ liefern.

Im Fall der Oberflächenzustände führen die Gleichungen (3.41) auf ein verallge-

meineres hermitesches Eigenwertproblem der Form:

$$(3.42) \quad \mathbf{H} \mathbf{x} = \mathbf{E} \mathbf{O} \mathbf{x} \quad ,$$

worin $\mathbf{H}$ die Matrix des Hamiltonoperators (einschließlich der Oberflächenintegrale), $\mathbf{O}$ die Überlappmatrix der Ansatzfunktionen, und $\mathbf{x}$ die Entwicklungskoeffizienten beschreibt. Die Lösungen dieses Eigenwertproblems werden hier nicht diskutiert, da sie bereits in /37/ für eine Cu(111)–Oberfläche untersucht wurden. Dabei gelang es, mit einem einfachen Modell (Gl. (5.1)) für den Verlauf der potentiellen Energie im Oberflächenbereich eines der beiden experimentell bestimmten Bänder von Oberflächenzuständen rechnerisch nachzubilden. Es besteht daher Anlaß zu der Hoffnung, daß das verwendete Variationsverfahren mit einem in selbstkonsistenter Weise verbesserten Verlauf der potentiellen Energie die Gesamtheit der Oberflächenzustände beschreiben kann.

Im Fall der Volumenzustände erhält man aus den Bedingungen (3.41) insgesamt 2σ inhomogene lineare Gleichungssysteme für die σ Sätze von Entwicklungskoeffizienten $\mathbf{A}_\chi := (A_{\chi,\mu}, \mu=1, \dots, \sigma+p+q)$ zu den Lösungen des Typs ψ und σ Sätze von Entwicklungskoeffizienten $\mathbf{D}_\lambda^* := (D_{\lambda,\mu}^*, \mu=1, \dots, \sigma+p+q)$ zu den Lösungen des Typs χ . Die Form dieser Gleichungssysteme ist für die Lösungen des Typs ψ aus der in Gl. (3.32) benutzten Formulierung unmittelbar ersichtlich. Die zu den 2σ Systemen gehörigen Matrizen sind hermitesch und werden aus der Matrix $\mathbf{J}$ durch Streichen von je σ Zeilen und Spalten gewonnen; die anhermiteschen Anteile in der Matrix $\mathbf{J}$ finden sich jeweils auf der "rechten Seite" wieder. Die Dimension der für die vorliegende Arbeit ausgewerteten Gleichungssysteme hat typischerweise Werte im Bereich von 25 bis 30; ihre Auflösung bereitet keine numerischen Schwierigkeiten und wurde mit einer aus der mathematischen Programmbibliothek IMSL (/84/) übernommenen Standardroutine durchgeführt.

Beispiele für die erhaltenen Volumenzustände sind in Abb. 3.3 dargestellt.

3.2.2 Optimierung freier Parameter

Um die mit dem Variationsverfahren bestimmten Näherungslösungen für die Volumenzustände zu beurteilen, kann man untersuchen, inwieweit sie die für exakte (punktweise) Lösungen der Schrödingergleichung gültigen Beziehungen erfüllen. Dazu betrachte ich die folgenden Kriterien:

- 1) Die Beziehungen (3.8)–(3.10) für den Zusammenhang zwischen den Zuständen ψ und ihren Adjungierten χ
- 2) Die Beziehung (3.24) für den Funktionalwert bei exakter Lösung
- 3) Die Stetigkeit der Wellenfunktionen an der Oberfläche
- 4) Die Stetigkeit der Normalenableitung der Wellenfunktionen an der Oberfläche
- 5) Den Strom der Wellenfunktionen an der Oberfläche (im kristallinen Halbraum)
- 6) Den Strom der Wellenfunktionen für $z \rightarrow +\infty$

Für exakte Lösungen der Schrödingergleichung hat der Strom überall den Wert Null. Im Bereich $z < z_s$ gilt dies nach Konstruktion auch für die Näherungslösungen gemäß dem Ansatz (3.4)–(3.7); im Kristall ist die Strombedingung dagegen nur für geeignet gewählte Entwicklungskoeffizienten erfüllt.

Zur quantitativen Beschreibung der Kriterien 1 bis 6 wird je ein positiv-semidefinites Gütefunktional $G^{(i)}$

$$(3.43) \quad G^{(1)} := \sqrt{\frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{\sigma} \sum_{x=1}^{\sigma} \sum_{\lambda=1}^{\sigma} |G_{x,\lambda}^{(1,1)}|^2 + \frac{1}{\sigma(p+q)} \sum_{x=1}^{\sigma} \sum_{v=1}^{p+q} |G_{x,v}^{(1,2)}|^2 \right\}}$$

$$(3.44) \quad G^{(2)} := \sqrt{\frac{1}{\sigma^2} \sum_{x=1}^{\sigma} \sum_{\lambda=1}^{\sigma} |G_{x,\lambda}^{(2)}|^2}$$

$$(3.45) \quad G^{(i)} := \sqrt{\frac{1}{\sigma} \sum_{x=1}^{\sigma} |G_x^{(i)}|^2} \quad i \in \{3,4,5,6\}$$

auf dem Raum der genäherten Volumenzustände definiert, welches bei exakter Erfüllung des jeweiligen Kriteriums den Wert Null hat. Die Größen $G_{v,\mu}^{(i)}$ sind definiert durch:

Adjungierte Funktion:

$$(3.46) \quad G_{x,\lambda}^{(1,1)} := \sum_{\mu=1}^{\sigma} A_{x,\mu} D_{\mu,\lambda} - \delta_{x,\lambda} \quad x, \lambda = 1, \dots, \sigma$$

$$(3.47) \quad G_{x,\nu}^{(1,2)} := \sum_{\mu=1}^{\sigma} A_{x,\mu} D_{\mu,\nu+\sigma} - A_{x,\nu+\sigma} \quad \begin{array}{l} x = 1, \dots, \sigma \\ \nu = 1, \dots, p+q \end{array}$$

Funktionalwert:

$$(3.48) \quad G_{x,\lambda}^{(2)} := J(\chi_{\lambda}, \psi_x) - i S_{\lambda+\sigma, \lambda+\sigma} A_{x,\lambda} \quad \lambda, x = 1, \dots, \sigma$$

Stetigkeit der Wellenfunktion:

$$(3.49) \quad G_x^{(3)} := \frac{1}{|\overline{EZ}|} \int_{\overline{EZ}_s} |\psi_x^a - \psi_x^i|^2$$

Stetigkeit der Normalenableitung der Wellenfunktion:

$$(3.50) \quad G_x^{(4)} := \frac{1}{|\overline{EZ}|} \int_{\overline{EZ}_s} |\partial_z \psi_x^a - \partial_z \psi_x^i|^2$$

Strom an der Oberfläche:

$$(3.51) \quad G_x^{(5)} := \lim_{z \rightarrow z_s + 0} \int_{\overline{EZ}_s} \psi_x^* \cdot \partial_z \psi_x - \partial_z \psi_x^* \cdot \psi_x$$

Strom im Unendlichen:

$$(3.52) \quad G_x^{(6)} := \int_{\overline{EZ}_{\infty}} \psi_x^* \cdot \partial_z \psi_x - \partial_z \psi_x^* \cdot \psi_x$$

Bei Wahl geeigneter Vergleichsgrößen können noch in üblicher Weise relative Fehler der Größen $G^{(i)}$, $i=1, \dots, 6$ definiert werden. Solche Vergleichsgrößen sind im Fall "adjungierte Funktion" die $\sigma \times \sigma$ Einheitsmatrix zu $G^{(1,1)}$ sowie die Matrix $(A_{x,\nu+\sigma} ; x=1, \dots, \sigma, \nu=\sigma+1, \dots, \sigma+p+q)$ zu $G^{(1,2)}$; die Größe $G^{(2)}$ wird auf die Funktionalwerte $J(\chi_{\lambda}, \psi_x)$ bezogen, die Größen $G^{(3)}$ bzw. $G^{(4)}$ auf das quadratische Mittel von Wellenfunktion bzw. Ableitung der Wellenfunktion über die Oberfläche (kristallseitiger Grenzwert) und die Ströme auf den Strom der im Ansatz (3.4) ausgezeichneten einlaufenden Blochfunktion. Man beachte, daß diese Vergleichsgrößen mit Ausnahme der letztgenannten nicht fest sind, sondern ihrerseits durch die Lösung des Variationsproblems bestimmt werden.

Energie $E - E_F$ [Ry]	Fehler der Volumenzustände			
	Startwert		Optimum	
	Funktional	%	Funktional	%
0.027	0.060	3.9	0.003	0.3
-0.185	0.205	10.0	0.057	3.1
-0.222	0.140	19.2	0.049	9.6
-0.281	0.087	6.6	0.010	4.7
-0.288	0.046	3.9	0.006	4.1
-0.329	0.099	17.4	0.014	13.0
-0.035	0.006	0.6	0.0001	0.1
-0.154	0.146	16.4	0.0009	3.8
-0.167	0.648	23.7	0.0097	1.2
-0.260	0.004	0.6	0.0001	0.4
-0.263	0.013	1.3	0.0000	0.1
-0.389	0.006	1.4	0.0007	1.7

Tab. 3.1

Verbesserung der Qualität der Volumenzustände durch das Optimierungsverfahren hier: Rechnungen zur Oberflächenbarriere B_7 (vgl. Abschnitt 5.2)

1. Gruppe: $\mathbf{k} = (1/4) \bar{\mathbf{b}}_1 - (3/8) \bar{\mathbf{b}}_3$ (durchschnittliche Volumenzustände)
2. Gruppe: $\mathbf{k} = (1/2) \bar{\mathbf{b}}_1 - (1/8) \bar{\mathbf{b}}_3$ (gute Volumenzustände)

Die numerischen Rechnungen zeigen, daß in der Regel die Qualität einer Wellenfunktion durch die Wahl der freien Parameter η , q und τ im Variationsausdruck beeinflusst wird. Es liegt daher nahe, diese Parameter so zu variieren, daß sich eine möglichst gute Wellenfunktion ergibt. Zu diesem Zweck wird ein Gütefunktional G

$$(3.53) \quad G := \sum_{i=1}^6 w^{(i)} G^{(i)}$$

mit willkürlichen Gewichten $w^{(i)}$, $i = 1, \dots, 6$ definiert (gewählt wurde: $w = (10/32) \cdot (1.0, 0.5, 0.5, 0.1, 0.1, 1.0)$). Die optimale Wellenfunktion kann dann durch Minimierung von G bestimmt werden. Die numerische Lösung dieses Problems

wurde mit einer aus der mathematischen Programmbibliothek NAG (/85/) übernommenen Routine durchgeführt, die nach dem Simplex-Verfahren arbeitet. Ausgehend von dem Startwert $\eta = 1$, $\varrho = \tau = 0$, welcher stetige Wellenfunktionen liefert, benötigt diese Methode etwa 100 "Funktionsaufrufe" um das Optimum zu bestimmen, wobei bei jedem Funktionsaufruf das oben beschriebene inhomogene Gleichungssystem 2σ -mal zu lösen ist. Ein Beispiel für die erzielten Verbesserungen gibt Tab. 3.1. Da bei der Minimierung des Gütefunktional auch der Wert der Vergleichsgröße abnehmen kann, sind die *relativen* Fehler der optimalen Volumenzustände teilweise etwas größer als die der Startwerte.

3.2.3 Matricelemente des Funktional J

Die in den Gleichungen (3.34)–(3.40) zusammengestellten Matricelemente des Funktional J können aus 4 Typen von Integralen berechnet werden. Neben verschiedenen über die Oberfläche zu erstreckenden Integralen sind dies geeignet formulierte Beiträge zu den Matricelementen des Hamiltonoperators:

$$(3.54) \quad O_{\nu, \mu}^{n, m} := \int_{\overline{EZ}_S} \partial_z^n \varphi_\nu^* \cdot \partial_z^m \varphi_\mu \quad \begin{array}{l} n, m = 0, 1 \\ \nu, \mu = 1, \dots, 2\sigma + p + q \end{array}$$

$$(3.55) \quad H_{\nu, \mu}^- := \int_{\Omega^-} \varphi_\nu^* (H - E) \varphi_\mu \quad \nu, \mu = 2\sigma + p + 1, \dots, 2\sigma + p + q$$

$$(3.56) \quad H_{\nu, \mu}^\infty := \int_{\Omega_0} \varphi_\nu^* (H^\infty - E) \varphi_\mu \quad \nu, \mu = 1, \dots, 2\sigma + p$$

$$(3.57) \quad \Delta V_{\nu, \mu} := \int_{\Omega^+} \varphi_\nu^* \Delta V \varphi_\mu \quad \nu, \mu = 1, \dots, 2\sigma + p$$

Darin ist ΔV die in Gl. (4.1) definierte oberflächenbedingte potentielle Energie und die Gebiete Ω^- und Ω^+ bezeichnen den im Außenraum bzw. im Kristall befindlichen Teil der unendlichen Säule Ω .

$$(3.58) \quad \Omega^- := \overline{EZ} \times (-\infty, z_g) \quad \Omega^+ := \overline{EZ} \times (z_g, +\infty)$$

Die Oberflächenintegrale sind für die gewählten Ansatzfunktionen sehr einfach zu berechnen, da letztere samt der benötigten Ableitung auf der Oberfläche durch

eine endliche planare Fourierreihe darstellbar sind:

$$(3.59) \quad \partial_z^n \varphi_v(r_{||}, z_s) = \sum_{j=1}^{j_{\max}} \partial_z^n \bar{v}_v(\bar{\mathbf{G}}_j, z_s) e^{i(\mathbf{k}_{||} + \bar{\mathbf{G}}_j) \cdot \mathbf{r}_{||}} \quad n = 0, 1$$

Damit folgt:

$$(3.60) \quad O_{v,\mu}^{n,m} = |\bar{\mathbf{E}}\mathbf{Z}| \sum_{j=1}^{j_{\max}} \partial_z^n \bar{v}_v(\bar{\mathbf{G}}_j, z_s)^* \cdot \partial_z^m \bar{v}_\mu(\bar{\mathbf{G}}_j, z_s)$$

Bei den im Außenraum verwendeten Funktionen ergibt sich die Darstellung (3.59) unmittelbar aus der Form des Ansatzes (3.1), wobei in Gl. (3.59) lediglich ein Summand von Null verschieden ist. Im Fall der MAPW-Funktionen (3.15) ist die planare Fourierreihe aus der in diesen enthaltenen endlichen Fourierreihe gemäß:

$$(3.61) \quad \hat{f}(\bar{\mathbf{G}}, z) = \sum_{\mathbf{G} \in \mathbf{G}_3} \hat{f}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}_\perp \cdot \mathbf{z}} \delta_{\bar{\mathbf{G}}, \mathbf{G}_{||}}$$

mit

$$(3.62) \quad \mathbf{G}_\perp = \mathbf{G} \cdot \bar{\mathbf{e}}_z, \quad \mathbf{G}_{||} = \mathbf{G} - \mathbf{G}_\perp \cdot \bar{\mathbf{e}}_z$$

zu berechnen. Die Gleichung (3.61) beschreibt allgemein den Zusammenhang zwischen den Fourierkoeffizienten und den planaren Fourierkoeffizienten einer beliebigen periodischen Funktion f , welche durch ihre (planare) Fourierreihe darstellbar ist.

Integrale über Außenraum

Die mit den Ansatzfunktionen des Außenraums gebildeten Matrixelemente des Hamiltonoperators können auf eindimensionale Integrale über planare Fourierkoeffizienten zurückgeführt werden, deren Auswertung keine Schwierigkeiten bereitet.

$$(3.63) \quad H_{v,\mu}^- = |\bar{\mathbf{E}}\mathbf{Z}| \cdot (1 - \delta_{v,\mu}) \cdot \int_{-\infty}^{z_s} dz \hat{\varphi}_{\bar{\mathbf{G}}_v - 2\sigma - \rho}^a(z)^* \hat{V}(\bar{\mathbf{G}}_v - 2\sigma - \rho - \bar{\mathbf{G}}_\mu - 2\sigma - \rho, z) \hat{\varphi}_{\bar{\mathbf{G}}_\mu - 2\sigma - \rho}^a(z)$$

Darin sind die $\hat{V}$ die planaren Fourierkoeffizienten der potentiellen elektronischen Energie V . Die Diagonalelemente sind hier sämtlich Null, da die Ansatzfunktionen exakte Lösungen der Schrödingergleichung (3.2) sind. Die numerische Bestim-

mung des Integrals in Gl. (3.63) geht davon aus, daß die planaren Fourierkoeffizienten $\hat{V}$ durch kubische Splinefunktionen (siehe z.B. /86, Kap. 2.4/) gegeben sind. Wird jeweils der gesamte Integrand über dem zugrunde liegenden Stützstellen-netz (hier: 25 äquidistante Punkte pro Schicht) durch eine Splinefunktion dargestellt, so läßt sich das Integral für jedes Intervall zwischen zwei Stützstellen analytisch lösen. Wegen des exponentiellen Abfalls der Ansatzfunktionen für $z \rightarrow -\infty$ kann der gesamte Integrationsbereich auf ein endliches Intervall (hier mit der Länge $2d$) beschränkt werden.

Einen deutlich höheren Aufwand als die beiden bisher besprochenen Größen erfordern die über den Kristall zu erstreckenden Integrale (3.56) – (3.57). Dort führt das singuläre Verhalten der potentiellen Energie in der Nähe der Atomkerne und die daraus folgenden starken Variationen der Wellenfunktionen zu einer komplizierteren Beschreibung dieser Größen. Die Berechnung der genannten Integrale, vor allem des von den APW-Kugeln herrührenden Beitrags, beansprucht den Großteil der für das Gesamtproblem benötigten Rechenzeit. Besonders heikel ist in dieser Hinsicht das durch die oberflächenbedingte potentielle Energie bestimmte Integral (3.57), da es in jedem Zyklus des Selbstkonsistenzverfahrens neu zu bestimmen ist.

Matrizelemente zu H^∞

Bei der Berechnung der vom Hamiltonoperator des unbeschränkten Kristalls abhängigen Matrizelemente (3.56) werden Integrale benötigt, welche stark den beim Bandstrukturverfahren auftretenden Integralen ähneln. Die Abweichungen rühren daher, daß dort Ansatzfunktionen zu gleichem Ausbreitungsvektor $\mathbf{k}$ gepaart werden, während hier nur noch die Komponenten $k_{||}$ übereinstimmen. Die Auswertung dieser Matrizelemente geht davon aus, daß die in H^∞ enthaltene potentielle Energie V^∞

$$(3.64) \quad V^\infty(\mathbf{r}) = V^{\infty, \text{Cb}}(\mathbf{r}) + V^{\infty, \text{xc}}(\mathbf{r})$$

in dem Gebiet Ω_0 eine Darstellung der Form

$$(3.65) \quad V^\infty(\mathbf{r}) = [1 - \Theta(r_0 - |\mathbf{r}|)] V^{\infty, \text{F}}(\mathbf{r}) + \Theta(r_0 - |\mathbf{r}|) \{V^{\infty, \text{sp}}(\mathbf{r}) + V^{\infty, \text{K}}(\mathbf{r})\}$$

$$(3.66) \quad V^{\infty, \text{F}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} \in \mathbf{G}_3} \tilde{V}^\infty(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$$

$$(3.67) \quad V^{\infty,K}(r) = \sum_{\ell=4}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} V_{\ell,\nu}^{\infty}(|r|) Y_{\ell,\nu}(r^0)$$

zuläßt ($V^{\infty,sp}$ ist das bereits in Gl. (3.16) benutzte sphärische Mittel der potentiellen Energie V). Diese Darstellung ist mit den in Anhang A.4 angegebenen Formeln für den Coulombanteil $V^{\infty,Cb}$ verträglich und läßt sich auch für den Austausch-Korrelations-Anteil $V^{\infty,xc}$ ohne weiteres erreichen. Für weitere Einzelheiten der Berechnung der potentiellen Energie siehe Anhang A.4 sowie /87, Kap. 5/.

Die innerhalb der APW-Kugel angenommene Entwicklung nach Produkten aus Kugelflächenfunktionen und (eindeutig bestimmten) Radialfunktionen $V_{\ell,\nu}^{\infty}$ wird zwar als unendliche Summe notiert, kann aber bei numerischen Rechnungen wegen des raschen Abfalls der Radialfunktionen mit ℓ auf wenige Terme beschränkt werden. Außerhalb der APW-Kugel wird die potentielle Energie durch eine Fourierreihe beschrieben, deren Koeffizienten $\tilde{V}^{\infty}$ nicht eindeutig bestimmt sind, sondern davon abhängen, in welcher Weise die ihrer Berechnung zugrunde liegenden Terme in die Kugel fortgesetzt werden. Würde man auch dort den tatsächlichen Verlauf der Energie V^{∞} benutzen, so würde die Reihe (3.66) wegen der Singularität in der Coulombenergie nur langsam konvergieren und wäre mithin für numerische Zwecke ungeeignet. Es liegt daher nahe, durch eine günstigere Fortsetzung die Konvergenz dieser Fourierreihe so zu beschleunigen, daß sie mit hinreichender Genauigkeit durch eine der numerischen Auswertung zugängliche endliche Reihe ersetzt werden kann. Die in Anhang A.4 näher beschriebene Wahl dieser Fortsetzung für den Coulombanteil liefert wenigstens i -fach stetig differenzierbare Funktionen und führt auf die Fourierkoeffizienten:

$$(3.68) \quad \tilde{V}^{\infty}(0) = \frac{4\pi n_0^{\infty} r_0^2}{2i+3} + \tilde{V}^{\infty,xc}(0)$$

$$(3.69) \quad \begin{aligned} \tilde{V}^{\infty}(G) = & 8\pi \frac{\tilde{n}^{\infty}(G)}{G^2} - 8\pi n_0^{\infty} r_0^2 (2i+1)!! \frac{j_i(|G|r_0)}{(|G|r_0)^{i+2}} \\ & + \frac{4\pi}{|EZ|} \sum_{\ell=4}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} i^{-\ell} I_{\ell,\nu}^{\infty}(r_0) r_0^{\ell+2} \cdot \\ & \cdot Y_{\ell,\nu}(G^0) \frac{(2\ell+2i+1)!!}{(2\ell-1)!!} \frac{j_{\ell+i}(|G|r_0)}{(|G|r_0)^{i+2}} + \tilde{V}^{\infty,xc}(G) \end{aligned}$$

$$G \neq 0$$

wobei ι eine beliebige natürliche Zahl ist und j_ι die sphärischen Besselfunktionen (/81, Kap.10/) und $I_{\ell,\nu}^\infty$ die in Gl. (A.4.14) definierten Integrale über die Radialfunktionen der Elektronendichte bezeichnet. Testrechnungen ergeben, daß bei $\iota = 9$ etwa 100 Fourierkoeffizienten $\tilde{V}^\infty$ (Vertreter von Symmetrieklassen) genügen, um den Beitrag der Reihe (3.66) zu den Matrixelementen mit einem absoluten Fehler von etwa 10^{-6} zu bestimmen; noch größere Werte von ι führten zu numerischen Instabilitäten. Die zum Austausch-Korrelations-Anteil gehörigen Koeffizienten $\tilde{V}^{\infty,xc}$ sind für die Konvergenz der Reihe (3.66) bedeutungslos; sie gehen mit wachsendem G rasch gegen Null, da ihre Berechnung allein auf den durch eine endliche Fourierreihe gegebenen Anteil in der Elektronendichte (Gl. A.4.3) gestützt werden kann.

Bei der Berechnung der Matrixelemente (3.56) werden zwei Terme betrachtet:

$$(3.70) \quad H_{\nu,\mu}^{\infty,WMT} := \int_{\Omega_0} \varphi_\nu^* \{ H^\infty - \Theta(r_0 - |r|) V^{\infty,K} - E \} \varphi_\mu$$

$$(3.71) \quad H_{\nu,\mu}^{\infty,K} := \int_{\Omega_0} \varphi_\nu^* \Theta(r_0 - |r|) V^{\infty,K} \varphi_\mu$$

Der erste enthält eine potentielle Energie vom sog. "warped muffin tin" (WMT) Typ. Für diesen Sonderfall ist das Ergebnis in /36/ angegeben und lautet in der von mir verwendeten Schreibweise:

$$(3.72) \quad H_{\nu,\mu}^{\infty,WMT} =$$

$$\sum_{j=1}^{j_{\max}} \sum_{j'=1}^{j'_{\max}} v_j^{(\nu)*} v_{j'}^{(\mu)} \{ (|k^{(\mu)} + G_{j'}|^2 - E) \Omega_{jj'}^{\nu,\mu} +$$

$$+ 4\pi \int_0^{r_0} V^{\infty,sp}(r) j_0(|k^{(\mu)} - k^{(\nu)*} + G_{j'} - G_j|r) r^2 dr -$$

$$- 4\pi \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} (2\ell+1) P_\ell((k^{(\nu)*} + G_{j'}) \cdot (k^{(\mu)} + G_{j'})) \cdot$$

$$\cdot \int_0^{r_0} V^{\infty,sp}(r) j_\ell(|k^{(\nu)*} + G_{j'}|r) j_\ell(|k^{(\mu)} + G_{j'}|r) r^2 dr +$$

$$+ |EZ| \sum_{G_{j''}} \frac{\sin((k^{(\mu)} - k^{(\nu)*} + G_{j''} + G_j - G_{j'}) \cdot \bar{a}_z d/2)}{(k^{(\mu)} - k^{(\nu)*} + G_{j''} + G_{j'} - G_j) \cdot \bar{a}_z d/2} \delta_{(G_{j''})_{||}} \cdot (G_j - G_{j'})_{||} -$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{4\pi r_0^3}{3} / |EZ| \left\{ \frac{3j_1(|k^{(\mu)} - k^{(\nu)*} + G_j + G_j - G_j|r_0)}{|k^{(\mu)} - k^{(\nu)*} + G_j + G_j - G_j|r_0} \right\} \tilde{V}^\infty(G_j) + \\
 & + \sum_{s=1}^{s_{\max}} \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \sum_{m=1}^{2\ell+1} \sum_{s'=1}^{s'_{\max}} A_{S,\ell,m}^{(\nu)*} A_{S,\ell,m}^{(\mu)} (E_{s',\ell} - E) \Omega_{S,\ell,s'}^{\nu,\mu} \\
 (3.73) \quad \Omega_{j,j}^{\nu,\mu} = &
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + |EZ| \frac{\sin(|k^{(\mu)} - k^{(\nu)*} + G_j - G_j) \bar{a}_z d/2}{(|k^{(\mu)} - k^{(\nu)*} + G_j - G_j) \bar{a}_z d/2} \delta(G_j)_{||} \cdot (G_j)_{||} - \\
 & - 4\pi \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} (2\ell+1) P_\ell(|k^{(\nu)*} + G_j) \cdot (|k^{(\mu)} + G_j|) \cdot \\
 & \cdot \int_0^{r_0} j_\ell(|k^{(\nu)*} + G_j|r) j_\ell(|k^{(\mu)} + G_j|r) r^2 dr
 \end{aligned}$$

$$(3.74) \quad \Omega_{S,\ell,s'}^{\nu,\mu} = (4\pi)^2 \int_0^{r_0} R_{s,\ell}(r) R_{s',\ell}(r) r^2 dr$$

Die Abhängigkeit der Koeffizienten ν und A der MAPW-Funktionen von Band-index und Ausbreitungsvektor wurde unterdrückt. Die in Gl. (3.72)–(3.74) noch auftretenden eindimensionalen Integrale werden bereits im Rahmen des MAPW-Verfahrens gelöst und brauchen deshalb hier nicht weiter diskutiert werden.

Das zweite Integral (Gl. (3.71)) ist lediglich über die APW-Kugel zu erstrecken und enthält Beiträge, die im Fall von Kupfer oft vernachlässigt werden. Es kann ebenfalls auf eindimensionale Integrale über die Radialfunktionen sowie über sphärische Besselfunktionen zurückgeführt werden (analog zu /80, Gl. 10–13/), wobei allerdings zusätzlich die Kenntnis der aus den Clebsch-Gordan-Koeffizienten bestimmbaren Integrale über je drei Kugelflächenfunktionen benötigt wird. Leider haben die auf dieser Vorgehensweise beruhenden Rechenprogramme einen großen Zeitbedarf; es erweist sich als günstiger, die für das Integral über ΔV noch zu besprechende dreidimensionale numerische Integration auch hier zu verwenden.

Matrizelemente zu ΔV

Bei der Berechnung der Matrizelemente der oberflächenbedingten potentiellen Energie (Gl. (3.57)) werden 2 Terme betrachtet (φ^F gemäß Gl. (3.15)):

$$(3.75) \quad \Delta V_{\nu, \mu} = \int_{\Omega_+} \Delta V \varphi_{\nu}^{F*} \varphi_{\mu}^F + \int_{\Omega_+} \Delta V \{ \varphi_{\nu}^* \varphi_{\mu} - \varphi_{\nu}^{F*} \varphi_{\mu}^F \}$$

Der erste Summand wird auf eindimensionale Integrale über die planaren Fourierkoeffizienten $\Delta \hat{V}$ der potentiellen Energie ΔV zurückgeführt:

$$(3.76) \quad \int_{\Omega_+} \Delta V \varphi_{\nu}^{F*} \varphi_{\mu}^F = |\bar{E}Z| \sum_{j=1}^{j_{\max}} \sum_{j'=1}^{j'_{\max}} v_j^{(\nu)*} v_{j'}^{(\mu)} \sum_{\bar{G} \in G_2^*} \delta_{(\bar{G}_j - \bar{G}_{j'})_{\parallel}, \bar{G}^*} \cdot \int_{z_s}^{\infty} \Delta \hat{V}(\bar{G}, z) e^{iz(\mathbf{k}^{(\mu)} - \mathbf{k}^{(\nu)})^* + \bar{G}_j - \bar{G}_{j'}} \bar{e}_z dz$$

Die numerische Auswertung dieser Integrale bereitet keine Schwierigkeiten. Zunächst kann der Integrationsbereich auf ein endliches Intervall beschränkt werden, da die Funktionen $\Delta \hat{V}$ genügend schnell abfallen. Stellt man sie durch eine kubische Splinefunktion dar, so läßt sich die Integration abschnittsweise analytisch vollziehen. Wegen der endlichen Zahl der Summanden in φ^F wird insgesamt nur eine endliche Zahl von planaren Fourierkoeffizienten $\Delta \hat{V}$ benötigt.

Im zweiten Summanden ist der Integrand nur in den APW-Kugeln von Null verschieden. Diese werden durch eine geeignete Transformation auf die um den Ursprung zentrierte Kugel abgebildet:

$$(3.77) \quad \int_{\Omega_+} \Delta V \{ \varphi_{\nu}^* \varphi_{\mu} - \varphi_{\nu}^{F*} \varphi_{\mu}^F \} = \int_{\Omega_0} d^3r \Theta(r_0 - |r|) \cdot \left\{ \sum_{\lambda=0}^{\infty} e^{i(\mathbf{k}_{\perp}^{(\mu)} - \mathbf{k}_{\perp}^{(\nu)})^*} d\lambda \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} \Delta V_{\ell, \nu}^{\lambda}(|r|) Y_{\ell, \nu}(r^0) \right\} \cdot \{ \varphi_{\nu}^F(r)^* \varphi_{\mu}^K(r) + \varphi_{\nu}^K(r)^* \varphi_{\mu}^F(r) + \varphi_{\nu}^K(r)^* \varphi_{\mu}^K(r) \}$$

Die Größen $\Delta V_{\ell, \nu}^{\lambda}$ sind die Radialfunktionen der oberflächenbedingten potentiellen Energie in der Schicht mit der Nummer λ . Es genügt eine endliche Zahl solcher Funktionen zu betrachten. Das über eine Kugel zu erstreckende Integral in Gl.

$$(3.82) \quad n^{sb}(r) = \frac{2}{|\Omega_0^*|} \int_{\Omega_0^*} d^3k \Theta(E_F - E_n(k)) \left| \sum_{\mu=1}^p \tilde{B}_\mu(n, k) \tilde{\varphi}_{n\mu+2\sigma, k_{||}, k_{\perp}+2\sigma}(r) \right| \quad \begin{matrix} z \geq z_s \\ z < z_s \end{matrix}$$

mit

$$(3.83) \quad \tilde{B}_\mu(n, k) := B_{\nu, \mu}(k_{||}, E_n(k)) \quad ; \quad \tilde{C}_\mu(n, k) := C_{\nu, \mu}(k_{||}, E_n(k))$$

Es ist also nicht nötig, die gesamte Elektronendichte n direkt aus den Halbraumzuständen zu bestimmen. Man kann vielmehr die Dichte n^∞ des unbeschränkten Kristalls und die Oberflächen-Elektronendichte Δn getrennt berechnen und dann aus diesen die gesamte Dichte n nach Gl. (3.78) zusammensetzen. Die Elektronendichte n^∞ ist aus Untersuchungen zum unbeschränkten Kristall bekannt und braucht hier nicht näher diskutiert werden. Sie enthält alle Elektronen des betrachteten Materials, während für den Oberflächenanteil Δn nur die äußeren Elektronen maßgeblich sind. Die Form der Rumpf-Wellenfunktionen wird nämlich infolge der Abschirmung durch die äußeren Elektronen nur wenig von der Oberfläche beeinflusst, sodaß ihr Beitrag zu Δn vernachlässigbar ist. Dies gilt allerdings nur für niedrig indizierte Oberflächen, da andernfalls die in die Berechnung von n^{sb} eingehende Anpaßebene $z=z_s$ in einem Bereich nahe von Atomkernen liegt, in welchem auch die Rump fzustände nennenswerte Beiträge zur Elektronendichte liefern. Bei den Rechnungen zur Cu(111)-Oberfläche wurden in n^{sb} die 11 äußeren, zur atomaren Konfiguration $3d^{10}4s^1$ gehörigen, Elektronen berücksichtigt.

Für die spätere Berechnung der potentiellen elektronischen Energie (Kap. 4) ist noch die analytische Form der Dichten n^∞ und Δn wichtig. Aus der Gestalt der MAPW-Funktionen ergibt sich in natürlicher Weise:

$$(3.84) \quad n^\infty(r) = \sum_{G \in G_3} \tilde{n}^\infty(G) e^{i G r} + \sum_{R \in G_3} \Theta(r_0 - |r-R|) \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} n_{\ell, \nu}^\infty(|r-R|) Y_{\ell, \nu}((r-R)^0)$$

mit

$$(3.85) \quad n_{\ell, \nu}^\infty(r_0) = \frac{d}{dr} n_{\ell, \nu}^\infty(r_0) = 0 \quad \ell \in \mathbb{N}_0, \quad \nu \in \{1, \dots, 2\ell+1\} .$$

In der Oberflächen-Elektronendichte spielt die z -Koordinate, welche das Verhalten in Richtung der Oberflächennormalen beschreibt, eine ausgezeichnete Rolle. Dies führt insbesondere dazu, daß die Radialfunktionen von Schicht zu Schicht variieren.

$$\Delta n(r) = \sum_{\vec{G} \in G_2} \Delta \tilde{n}(\vec{G}, z) e^{i \vec{G} r_{\parallel}} + \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\vec{R} \in G_2} \Theta(r_0 - |\vec{r} - \vec{R}_{\lambda}|) \cdot$$

$$\cdot \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} \Delta n_{\ell, \nu}^{\lambda}(|\vec{r} - \vec{R}_{\lambda}|) Y_{\ell, \nu}((\vec{r} - \vec{R}_{\lambda})^0)$$

$$\vec{R}_{\lambda} = \vec{R} + \lambda \vec{a}_3$$

wobei

$$\Delta n_{\ell, \nu}^{\lambda}(r_0) = \frac{d}{dr} \Delta n_{\ell, \nu}^{\lambda}(r_0) = 0 \quad \ell, \lambda \in \mathbb{N}_0, \quad \nu \in \{1, \dots, 2\ell+1\}.$$

Die zur Darstellung der beiden Dichten n^{∞} und Δn verwendeten (planaren) Fourierkoeffizienten und Radialfunktionen sind nicht eindeutig bestimmt, da in den Gl. (3.84) und (3.86) zwei Funktionssätze nebeneinander verwendet werden, welche jeweils für sich vollständig sind. Eindeutigkeit läßt sich jedoch erreichen, wenn man zusätzlich vereinbart, daß die (planaren) Fourierkoeffizienten allein aus der Fourierreihe in den MAPW-Funktionen (3.15) zu konstruieren sind. Wegen der endlichen Zahl entsprechender Terme in den MAPW-Funktionen sind dann die (planaren) Fourierreihen in Gl. (3.84) und (3.86) endlich. Die Zahl der zu berücksichtigenden Radialfunktionen bleibt dagegen allgemein gesehen unendlich und wird bei numerischen Rechnungen mit Blick auf die Genauigkeitsforderung und den noch vertretbaren Rechenaufwand festgesetzt.

Zwischen den (planaren) Fourierkoeffizienten und den Radialfunktionen der Elektronendichte n^{∞} bzw. Δn (und n) bestehen symmetriebedingte Beziehungen, die an die Punktgruppe des unbeschränkten Kristalls bzw. des Halbraums gebunden sind. Die Operationen der jeweiligen Punktgruppe begründen eine Einteilung der reziproken Gittervektoren in Äquivalenzklassen, wobei alle zu einer solchen Symmetrieklasse gehörigen Fourierkoeffizienten den gleichen Wert haben. Dies kann genutzt werden, um die Fourierreihen als Reihen entsprechend symmetrisierter Exponentialfunktionen zu schreiben. Die analoge Vorgehensweise führt bei den Kugelflächenfunktionen in n^{∞} auf die kubisch harmonischen Funktionen (siehe z.B. /89/). Besonders einfach sind die bzgl. der Gruppe C_{3v} symmetrisierten

Kugelflächenfunktionen in Δn ; diese stimmen mit einer Untermenge der reellwertigen Kugelflächenfunktionen (vgl. Anhänge A.2 und A.3) überein.

Für die vorliegende Arbeit wurde eine Elektronendichte n^∞ mit 24 Fourierkoeffizienten (Vertreter von Symmetrieklassen) und nur einer Radialfunktion zu $\ell = 0$ benutzt; die Radialfunktionen zu $\ell = 1, 2, 3$ entfallen bei einem kubischen Kristall, sodaß der führende vernachlässigte Term durch $\ell = 4$ charakterisiert ist. In der Dichte Δn sind dagegen nicht verschwindende Radialfunktionen zu $\ell = 0, 1, \dots$ unverzichtbar für die Beschreibung der Variation in Richtung der Oberflächennormalen. In diesem Fall wurden die 7 mit der Punktsymmetrie des Halbraums verträglichen Terme zu $\ell = 1, 2, 3, 4$ benutzt, sowie die 21 aus der Darstellung der MAPW-Funktionen folgenden planaren Fourierkoeffizienten (Vertreter von Symmetrieklassen).

3.3.2 Integration im k -Raum

Zur Berechnung der Oberflächen-Elektronendichte sind Integrale über die Elementarzelle Ω_0^* (für n^{sb} , Gl. (3.81)) und über die planare Zelle $\bar{E}Z^*$ (für n^{ss} Gl. (2.116)) auszuführen. Die angewandte Methode stützt sich auf zwei Ideen, welche durch die Stichworte "äquidistante Rechenpunkte" und "linear analytische Integration" angesprochen werden. Letztere wurde in diesem Zusammenhang erstmals von Gilat/Raubenheimer in die Kristallphysik eingeführt (/90/) während erstere auf /91/,/92/ zurückgeht (dort etwas überhöhend als "special points" bezeichnet).

Zunächst werden die Zellen $\bar{E}Z^*$ und Ω_0^* in kleinere Gebiete unterteilt und die Werte der Integranden in den jeweiligen Teilgebieten durch die Werte an einem einzigen Rechenpunkt aus dem betreffenden Gebiet dargestellt. Eine geeignete Unterteilung und die damit verbundenen Rechenpunkte ergeben sich aus der Tatsache, daß die Integranden bzgl. des Ausbreitungsvektors $\bar{k}$ bzw. k periodisch sind. Eine optimale Approximation für Integrale über periodische Funktionen erhält man nämlich mit Punktnetzen, deren Punkte in Richtung der die Periode beschreibenden Vektoren äquidistant sind. Dies gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, daß die betreffenden Funktionen eine rasch konvergierende Fourierreihe besitzen; wegen der durch die Stufenfunktion hervorgerufenen Unstetigkeit ist dies jedoch gerade für die beim Oberflächenproblem wichtigen Zustände mit Energien nahe der Fermienergie nicht erfüllt.

Die Zellen $\bar{E}Z^*$ und Ω_0^* werden durch Ebenen, welche zu je zwei der reziproken Gittervektoren $\bar{b}_1$, $\bar{b}_2$ und $\bar{b}_3$ parallel sind, in $N_1 \cdot N_2$ bzw. in $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ gleich-große Intervalle unterteilt, deren Mittelpunkte als Rechenpunkte benutzt werden und durch die Formeln

$$(3.88) \quad \bar{k}(n_1, n_2) = k_{||}(n_1, n_2, -) = \left(-\frac{1}{2} + \frac{n_1-1}{N_1}\right) \bar{b}_1 + \left(-\frac{1}{2} + \frac{n_2-1}{N_2}\right) \bar{b}_2$$

$$n_1 = 1, \dots, N_1, \quad n_2 = 1, \dots, N_2$$

$$(3.89) \quad k_{\perp}(-, -, n_3) = \frac{1}{2} \left(-1 + \frac{2n_3-1}{N_3}\right) \bar{b}_3 \quad n_3 = 1, \dots, N_3$$

bestimmt sind. Da alle $\bar{k}$ bzw. k -Werte gleichberechtigt sind, sollten die Rechenpunkte überall gleich dicht liegen; dies wird bei der Cu(111)-Oberfläche und der in Anhang A.1 angegebenen Wahl der primitiven reziproken Gittervektoren unge-fähr durch $N=N_1=N_2=N_3$ erreicht. Bei der Berechnung von n^{sb} wird zusätzlich verlangt, daß N gerade ist, um das Zusammenfallen eines Teils der Rechen-punkte mit symmetriebedingten Extrema der reellen Bandstruktur bei $k_{\perp}=0$ zu verhindern; in diesen versagt nämlich die unten beschriebene lineare Näherung. Bei Berücksichtigung dieser Bedingungen enthalten die Netze (3.88)–(3.89) nur solche hochsymmetrischen Punkte, in welchen sich die Wellenfunktionen gemäß höchstens eindimensionaler Darstellungen der Punktgruppe transformieren, sodaß die Differenzierbarkeit der Bandstruktur an den Rechenpunkten gesichert ist. Eine Ausnahme bilden lediglich Punkte mit $\bar{k}=k_{||}=0$ ($\bar{\Gamma}$ -Punkt im zweidimensionalen Fall, Λ -Richtung im dreidimensionalen Fall). Um diese zu umgehen, werden die zugehörigen Rechenbereiche in den durch $\bar{b}_1$ und $\bar{b}_2$ gegebenen Richtungen halbiert, was auf je 4 Ersatzpunkte

$$(3.90) \quad \bar{k}((N_1+1)/2, (N_2+1)/2, 1-4) = k_{||}((N_1+1)/2, (N_2+1)/2, -, 1-4) = \frac{1}{4} \left(\pm \frac{\bar{b}_1}{N_1} \pm \frac{\bar{b}_2}{N_2}\right)$$

mit um den Faktor 4 kleineren Integrationsintervallen führt.

Bei Berücksichtigung der Punktsymmetrie des Halbraums sowie der Zeitinversi-onssymmetrie kann der rechnerische Aufwand beträchtlich vermindert werden, wenn man alle Rechenpunkte auf die jeweils äquivalenten Punkte im irreduziblen Teil der Brillouinzone abbildet. Dabei fallen eine Reihe von Punkten zusammen, sodaß die Zahl der Ausbreitungsvektoren, zu denen Halbraumzustände zu bestim-men sind, vermindert wird. Insbesondere reduzieren sich die 4 Ersatzpunkte nach Gl. (3.90) auf 2 Punkte. Einen Überblick über die auftretenden Punktzahlen gibt

Tab. 3.2; zum Vergleich sind die analogen Zahlen für den Fall des unbeschränkten Kristalls und das in /93/ angegebene Punktnetz angeführt.

N	Punkte in $\bar{E}Z^*$		Punkte in Ω_0^*	
	gesamt	in $\bar{E}Z^* / 12$	gesamt	in $\Omega_0^* / 12$
2	4	2	8	4
4	16	5	64	20
6	36	8	216	48
8	64	10	512	80

Tab. 3.2 a

Zahl der Rechenpunkte beim Halbraumproblem

(111) – Oberfläche eines kubisch flächenzentrierten Kristalls

N	Punkte in BZ	
	gesamt	in BZ / 48
2	4	2
4	32	10
6	108	28
8	256	60

Tab. 3.2 b

Zahl der Rechenpunkte bei einem unbeschränkten Kristall
mit kubisch flächenzentriertem Gitter

Die "linear analytische" Methode besteht darin, geeignete Terme im Integranden in der Umgebung der Rechenpunkte linear zu nähern und das entstehende Integral über das zugehörige Intervall analytisch zu lösen. Bei der Berechnung der Elektronendichte n^∞ des unbeschränkten Kristalls genügt es, in der Stufenfunktion $k \rightarrow \Theta(E_F - E_n(k))$ die Näherung (3.21) zu verwenden und die k -Abhängigkeit des mit der Wellenfunktion gebildeten Faktors $|\tilde{\varphi}_{n,k}|^2 = |\tilde{u}_{n,k}|^2$ zu vernachlässigen. Dieses Vorgehen ist jedoch bei der Integration der Friedel-Terme (erster Summand in der geschweiften Klammer in Gl. (3.81)) unzureichend, da es nicht zum Abklingen der Friedel-Oszillationen führt.

Um durch Überlagerung oszillierender Funktionen einen abklingenden Ausdruck zu erhalten, reicht es nämlich nicht aus, das entsprechende Integral durch eine endliche Summe solcher Funktionen zu nähern; es muß vielmehr ein Grenzübergang in Form einer geeigneten analytischen Integration vollzogen werden. Zu diesem Zweck wird bei den Friedel-Termen analog zu Gl. (2.128) ein Exponentialfaktor gemäß

$$(3.91) \quad \begin{aligned} \tilde{\varphi} \tilde{A}_\mu^* \tilde{\varphi}_{\mu+\sigma}^* &= e^{i(k_\perp - k_\perp^{(\mu+\sigma)})(z - z_s)} \\ \{\tilde{\varphi} e^{-i k_\perp z}\} \{\tilde{A}_\mu e^{-i(k_\perp - k_\perp^{(\mu+\sigma)})z_s}\}^* &\{\tilde{\varphi}_{\mu+\sigma} e^{-i k_\perp^{(\mu+\sigma)} z}\}^* \end{aligned}$$

abgespalten und sein Exponent in der Umgebung des Rechenpunktes k_0 nach:

$$(3.92) \quad \begin{aligned} k_\perp - k_\perp^{(\mu+\sigma)} &\approx (k_\perp - k_\perp^{(\mu+\sigma)})_{k_0} + \\ &+ \left(\frac{\partial \hat{E}(\mu+\sigma)}{\partial k_\perp} \right)^{-1}_{k_0} \{ \text{grad}_k \hat{E}(\mu+\sigma) - \text{grad}_k \hat{E} \}_{k_0} (k - k_0) \end{aligned}$$

linear genähert. Der so bestimmte Term wird zusammen mit der Stufenfunktion $k \rightarrow \Theta(E_F - E_n(k))$ bei Vernachlässigung der k -Abhängigkeit der übrigen Faktoren in Gl. (3.91) über das zu k_0 gehörige Intervall integriert. Dieses Integral sei mit Friedel-Faktor (FF) bezeichnet und hat die Form

$$(3.93) \quad FF(z) := \frac{1}{(2s)^3} \int_{-s}^s e^{i(z-z_s)(A_0 + Ak)} \Theta(E_0 + Ek) \Theta(F_0 + Fk) d^3k$$

Darin ist das Integrationsgebiet mit Hilfe einer linearen Transformation der Integration durch einen um den Ursprung zentrierten Würfel mit der Kantenlänge 2 s vorgenommen. Die Vektoren A , E , und F beschreiben die entsprechend transformierten Terme aus den linearen Näherungen zu

$k_{\perp} - k_{\perp}^{(\mu+o)}$, $E_n(k)$ und $\partial E_n(k)/\partial k_{\perp}$. Die zweite Stufenfunktion erlaubt die Berechnung von n^{sb} in zu Gl. (2.125) analoger Weise, das heißt, bei der Summation über die Volumenzustände sind nur die zu einlaufenden Blochfunktionen gehörigen Bandindices zu berücksichtigen. Dadurch kann die Zahl der zu berechnenden Volumenzustände bei dicht liegenden Rechenpunkten um bis zu 50% vermindert werden. Bei dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten relativ groben Punktnetz ist die Einsparung allerdings zu gering (ca. 12%) um den damit verbundenen Verlust an Rechengenauigkeit aufzuwiegen. Es wird deshalb gemäß Gl. (3.81) über alle besetzten Bänder summiert, sodaß der Friedel-Faktor hier nur für den Spezialfall $F_0 = 0$, $F = 0$ benötigt wird.

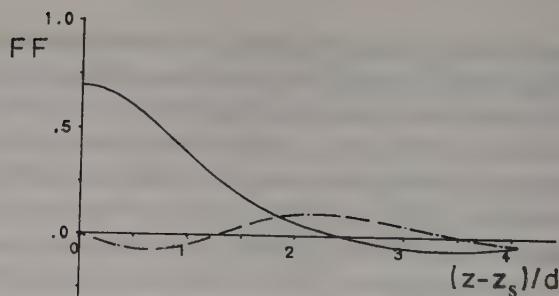
Bei der Bestimmung der übrigen Beiträge zur oberflächenbedingten Elektronendichte wird auf die Berechnung eines eigenständigen Abklingfaktors verzichtet, da sie jeweils Wellenfunktionen enthalten, die von sich aus in einiger Entfernung von der Oberfläche gegen Null gehen. In diesen Fällen ist dann ein von der Berechnung des unbeschränkten Kristalls her bekanntes Integral zu lösen, welches als ortsunabhängiger Sonderfall des Friedel-Faktors (mit $A_0 = 0$ und $A = 0$) angesehen werden kann. Setzt man darüberhinaus noch eine der Komponenten von E gleich Null, so reduziert sich das dreidimensionale Integral (3.92) auf das bei Integration über die Oberflächenzustände benötigte zweidimensionale Integral. Somit sind sämtliche im Rahmen der linear-analytischen Methode bei Berechnung der Elektronendichte auftretenden Integrale als Spezialfall im Friedel-Faktor enthalten.

Die Auswertung des Integrals (3.93) erfolgt im allgemeinen Fall durch 3-malige Anwendung der für eine differenzierbare Funktion f gültigen Beziehung:

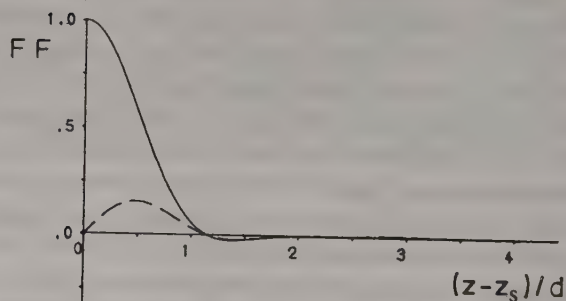
$$(3.94) \quad \begin{aligned} \int_{-s}^s f'(x) \Theta(ax+b) \Theta(cx+d) dx = & \sum_{j=\pm 1} f(js) \Theta(jas+b) \Theta(jas+d) \\ & - \sum_{j=\pm 1} j f\left(-\frac{b}{a}\right) \Theta\left(\frac{ad-bc}{a}\right) \Theta(jas+b) \\ & - \sum_{j=\pm 1} j f\left(-\frac{d}{c}\right) \Theta\left(\frac{ad-bc}{c}\right) \Theta(jcs+d) \end{aligned}$$

$$a \neq 0 \quad , \quad c \neq 0$$

wobei hier f durch die Exponentialfunktion zu ersetzen ist. Die Anwendung dieser eigentlich ganz einfachen Formel erfordert ein umfangreiches Rechenprogramm wegen der Vielzahl der Sonderfälle (a und/oder c ist Null) und der Notwendigkeit eines stetigen Übergangs zwischen ihnen. Abb. 3.2 zeigt Beispiele für die hier

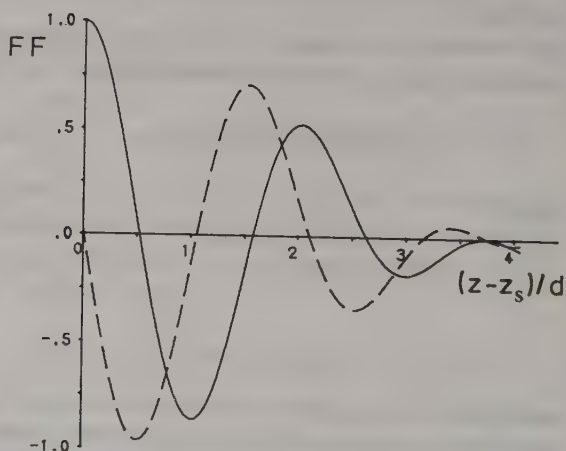


$$E - E_F = -0.035 \text{ Ry}$$



$$E - E_F = -0.154 \text{ Ry}$$

(Funktion 1)



$$E - E_F = -0.154 \text{ Ry}$$

(Funktion 2)

Abb. 3.2

Friedel-Faktoren der beiden obersten besetzten Bänder zu $\mathbf{k} = (1/2) \bar{\mathbf{b}}_1 - (1/8) \bar{\mathbf{b}}_3$ für das durch $N=4$ bestimmte Punktnetz; Realteil: — Imaginärteil: - -

verwendeten Friedel-Faktoren, die für das Punktnetz mit der durch $N=4$ beschriebenen Unterteilung berechnet wurden. Einige sind bereits nach 1 bis 2 Schichten im wesentlichen abgeklungen, während andere weit in den Kristall hinein reichen. Bei genauerer Beschreibung der elektronischen Struktur, also bei kleineren Integrationsintervallen, erfolgt der Abfall der einzelnen Friedel-Faktoren zunehmend langsamer; der richtige Abklingfaktor in der Elektronendichte ergibt sich also im Zusammenspiel dieser Faktoren mit der endlichen Summe über die Integrationsintervalle in Ω_0^* .

Abb. 3.3 (Seite 90 - 91)

Volumenzustände und ihr Beitrag zur Oberflächen-Elektronendichte

Beide Beispiele wurden mit der Oberflächenbarriere B_7 (vgl. Abschnitt 5.2) berechnet; die Oberflächen-Elektronendichte bezieht sich auf das durch $N=4$ bestimmte Punktnetz im $\mathbf{k}$ -Raum. Die Abbildungen zeigen die jeweilige Elektronendichte in der Ebene $y = -(\sqrt{6}/24) a$. Diese ist so gewählt, daß sie von den nächstgelegenen Atomkernen der ersten und der zweiten Schicht gleichen Abstand hat; die nächstgelegenen Atomkerne der dritten Schicht sind doppelt so weit entfernt. Der Rechenausschnitt umfaßt vier Schichten im Kristall und eine Schicht im Außenraum. Die Zahlenwerte der Elektronendichte sind auf den Mittelwert aller Rechenwerte zum jeweiligen Bild normiert. Daher ist kein unmittelbarer quantitativer Vergleich zwischen den Volumenzuständen und den zugehörigen Beiträgen zur Oberflächen-Elektronendichte möglich.

Abb. 3.3a zeigt ein typisches Ergebnis für den Beitrag zur Oberflächen-Elektronendichte: In der Umgebung der Atomkerne der beiden ersten Schichten findet eine deutliche Umverteilung der Elektronen statt; die Variation in Richtung der Oberflächennormalen ist demgegenüber klein. Abb. 3.3b veranschaulicht das "Ausfließen" der Elektronen aus der ersten Schicht; hier tritt nur eine geringe Umverteilung innerhalb des Kristalls auf.

Volumenzustand

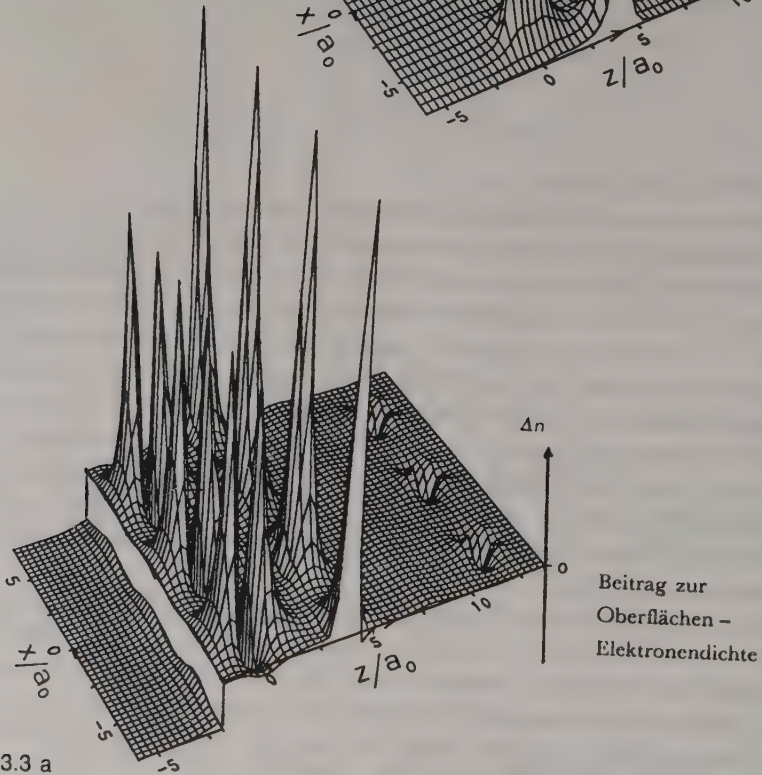
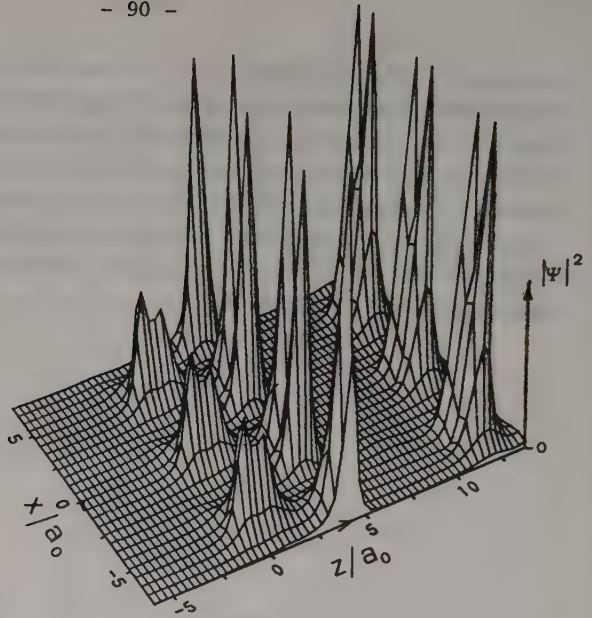
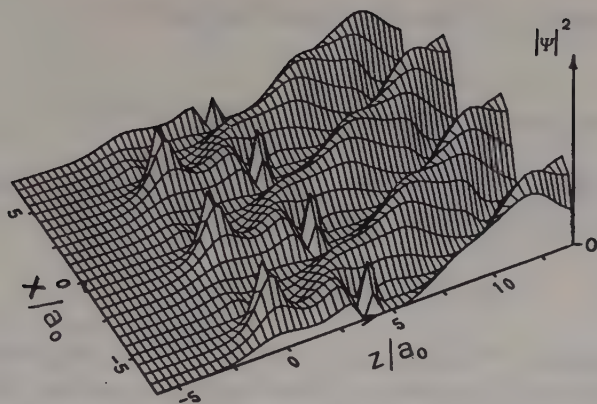
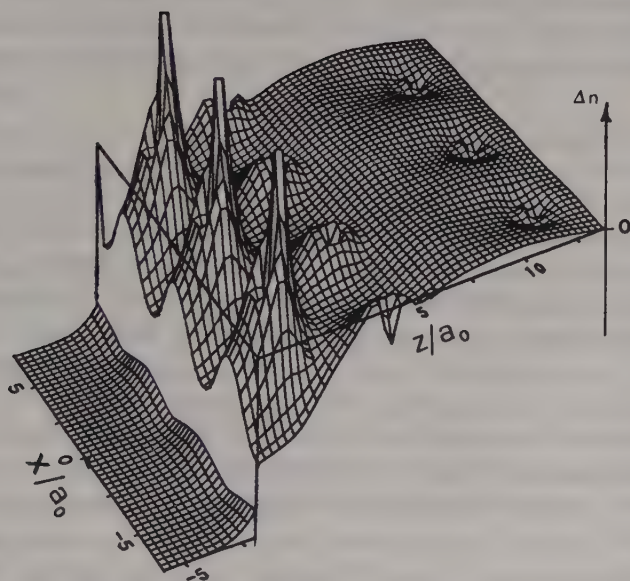


Abb. 3.3 a

$\mathbf{k} = (1/4) \bar{b}_1 - (3/8) \bar{b}_3$; $E - E_F = -0.288 \text{ Ry}$ Erläuterungen siehe Seite 89



Volumenzustand



Beitrag zur
Oberflächen -
Elektronendichte

Abb. 3.3 b

$\mathbf{k} = (1/2) \bar{\mathbf{b}}_1 - (1/8) \bar{\mathbf{b}}_3$; $E - E_F = -0.035 \text{ Ry}$ Erläuterungen siehe Seite 89

4. Berechnung der potentiellen Energie

4.1 Die oberflächenbedingte potentielle Energie

In Übereinstimmung mit der Definition der Oberflächen-Elektronendichte (Gl. (3.78)) wird die potentielle Energie V in der Form:

$$(4.1) \quad V(r) = \Theta(z - z_s) V^\infty(r) + \Delta V(r)$$

geschrieben. V^∞ ist die potentielle Energie des unbeschränkten Kristalls und gleichzeitig die asymptotische Form von V im kristallinen Halbraum. Die oberflächenbedingte Energie ΔV ist an der Oberfläche unstetig und geht in großer Entfernung von ihr im Kristall gegen Null; im Außenraum nähert sie sich asymptotisch dem Vakuumniveau V_{vac} .

$$(4.2) \quad \lim_{z \rightarrow -\infty} \Delta V(r) = V_{\text{vac}} \quad \lim_{z \rightarrow +\infty} \Delta V(r) = 0$$

Die Darstellung (4.1) hat den Vorzug, daß ΔV im Kristall eine vergleichsweise schwach veränderliche Funktion ist, da das starke Anwachsen der potentiellen Energie in unmittelbarer Nähe der Atomkerne (insbesondere das singuläre Verhalten des Coulombanteils) bereits durch V^∞ beschrieben wird. Dies gilt natürlich nur, solange Relaxation und Rekonstruktion im Oberflächenbereich vernachlässigbar sind. Andernfalls muß in der Zerlegung (4.1) die Oberflächenkoordinate z_s durch die Grenze z_b zum asymptotischen Bereich ersetzt werden.

Der Coulombanteil ΔV^{Cb} in der oberflächenbedingten potentiellen Energie ergibt sich wegen der Linearität der Poissonsgleichung unmittelbar aus der Darstellung (3.78) der Elektronendichte. Er zerfällt in einen Beitrag $\Delta V^{\text{Cb},s}$, der von der Umlagerung der Elektronen im Oberflächenbereich herrührt, und einen Beitrag $\Delta V^{\text{Cb},b}$, der einen Halbraum mit eingefrorener Elektronenverteilung beschreibt. Die in den Gl. (4.5)–(4.6) gegebene Lösung der Poissonsgleichung erfüllt noch nicht die Randbedingung (4.2) und wird daher durch die Konstante c^{Cb} ergänzt. Bei der Austausch-Korrelations-Energie ist eine entsprechende Zerlegung unmöglich, da sie ein nichtlineares Funktional der Elektronendichte ist; der Anteil ΔV^{xc} wird durch Gl. (4.4) definiert.

$$(4.3) \quad \Delta V = \Delta V^{xc} + \Delta V^{Cb,b} + \Delta V^{Cb,s} + c^{Cb}$$

$$(4.4) \quad \Delta V^{xc}(r) := V^{xc}(\Theta(z-z_s)n^\infty(r) + \Delta n(r)) - \Theta(z-z_s) V^{xc}(n^\infty(r))$$

$$(4.5) \quad \Delta V^{Cb,b}(r) := 2 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\Theta(z'-z_s) n^{\infty, tot}(r')}{|r-r'|} d^3r' - 2 \Theta(z-z_s) \int_{\mathbb{R}^3} \frac{n^{\infty, tot}(r')}{|r-r'|} d^3r'$$

$$(4.6) \quad \Delta V^{Cb,s}(r) := 2 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\Delta n(r')}{|r-r'|} d^3r'$$

$$(4.7) \quad c^{Cb} := - \lim_{z \rightarrow +\infty} \{ \Delta V^{Cb,b}(r) + \Delta V^{Cb,s}(r) \}$$

Im Außenraum geht in großer Entfernung von der Oberfläche die Elektronendichte und somit auch die Austausch-Korrelations-Energie in lokaler Näherung gegen Null. Das Vakuumniveau wird also allein durch den Coulombanteil der potentiellen Energie bestimmt:

$$(4.8) \quad V_{Vac} = c^{Cb} + \lim_{z \rightarrow -\infty} \{ \Delta V^{Cb,b}(r) + \Delta V^{Cb,s}(r) \}$$

Diese Gleichung (wie auch bereits Gl. (4.2)) gilt jedoch nur, falls V^∞ nach Gl. (1.4) berechnet wird, wodurch die bei der Lösung der Poissongleichung auftretende willkürliche Konstante in Übereinstimmung mit den Definitionen (4.5) – (4.6) festgelegt wird. Bei anderer Wahl der Konstanten sind die Gl. (4.2) und (4.8) entsprechend zu verändern.

Die Größenordnung des auf die Umlagerung der Elektronen zurückgehenden Effekts läßt sich bereits aus den Ergebnissen einer Rechnung für den unbeschränkten Kristall (hier /94/) ablesen, wenn zusätzlich die Austrittsarbeit

$$(4.9) \quad \Phi = V_{Vac} - E_F$$

bekannt ist. Im Fall der Cu(111)-Oberfläche werden für diese Größe experimentelle Werte zwischen 4.85 eV und 4.98 eV (/95/) angegeben. Daraus erhält man mit Hilfe von Gl. (4.8) und Gl. (4.69) für den Beitrag der Umlagerung der

Elektronen zur Potentialbarriere an der Oberfläche den Wert 4.1 eV (ca. 0.3 Ry).

Für die Berechnung der Matrixelemente zur Energie ΔV (Abschnitt 3.2.3) werden die planaren Fourierkoeffizienten $\Delta \hat{V}(\vec{G}, \cdot)$ sowie die Radialfunktionen $\Delta V_{\ell, \nu}^{\lambda}$ (λ = Schichtnummer) dieser Größe benötigt. Soweit einzelne Beiträge zu ΔV nicht von vornherein in der gewünschten Form vorliegen, werden diese Entwicklungskoeffizienten durch numerische Integration über einem geeigneten Punktnetz im Ortsraum bestimmt. Die Radialfunktionen werden mit der im Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Methode zur Integration über Kugeloberflächen berechnet; im Fall der planaren Fourierkoeffizienten wird ein äquidistantes Netz von Punkten benutzt, welche längs der zu den Gittervektoren $\vec{a}_1$ bzw. $\vec{a}_2$ parallelen Geraden angeordnet werden. Die Auswirkungen der Punktsymmetrie auf die analytische Darstellung der oberflächenbedingten potentiellen Energie sind die gleichen wie bei der Oberflächen - Elektronendichte (vgl. Abschnitt 3.3.1).

4.2 Austausch - Korrelations - Energie

Austausch- und Korrelationseffekte werden in der vorliegenden Arbeit durch eine von Gunnarson und Lundqvist abgeleitete lokale Näherung für die potentielle Energie V^{xc} (/50, Gl. 56/)

$$(4.10) \quad V^{xc}(n(r)) = -2 \left(\frac{3}{\pi} n(r) \right)^{1/3} \left\{ 1 + 0.0545 \cdot r_s \cdot \ln \left(1 + \frac{11.4}{r_s} \right) \right\}$$

mit
$$r_s(r) = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{1}{n(r)} \right)^{1/3}$$

berücksichtigt. Maßgeblich für die Wahl dieser Formel war, daß sie bereits bei der hier verwendeten Rechnung für den unbeschränkten Kristall (/94/) benutzt wurde. Die Untersuchung von Gunnarson und Lundqvist beruht auf einer Erweiterung des ursprünglichen Dichte - Funktional - Formalismus (/47/, /48/) zu einem Spindichte - Funktional - Formalismus. Die numerischen Ergebnisse für ein homogenes spinpolarisiertes Elektronengas werden durch eine geeignete Formel interpoliert, welche sich bei Wegfall einer ausgezeichneten Spinrichtung auf Gl. (4.10) reduziert.

4.3 Lösung der Poissongleichung beim Halbraumproblem

Die Existenz der Lösungen der Poissongleichung, d.h. die Existenz der Integrale in den Gleichungen (4.5) – (4.6) ist nur gesichert, falls die Summe aller Ladungen in einer Elementarsäule Ω Null ist. Zur Auswertung der Integrale für eine Ladungsdichte mit vorgegebener analytischer Form wird letztere in geeignete Teile zerlegt, die ihrerseits in obigem Sinne ladungsneutral sein müssen. Ich beschränke mich auf den Fall, daß die Beiträge zur Elektronendichte durch ihre Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen oder durch eine planare Fourierreihe dargestellt werden; Alle Glieder dieser Reihen sind – eventuell bis auf das erste – ladungsneutral, sodaß die zugehörigen Coulombenergien durch gliedweise Integration bestimmt werden können.

Falls das erste Glied der jeweiligen Reihe die Neutralitätsbedingung nicht erfüllt, muß diese durch Hinzunahme eines kompensierenden Terms erreicht werden. Dazu kann ein geeigneter Anteil der durch die δ -Distribution beschriebenen positiven Ladung der Atomkerne benutzt werden. Eine passende Aufteilung der Kernladungen ist immer möglich, da der Kristall ladungsneutral ist. Allerdings wird dann bei naiver Rechnung die potentielle Energie durch die Differenz zweier divergenter Ausdrücke dargestellt, deren Wert nicht unmittelbar ersichtlich ist. Die Lösung dieses Problems erfolgt mit einem auf Ewald (/96/) zurückgehenden Verfahren, das für die beiden hier benötigten Fälle in den Abschnitten 4.4 und 4.5 dargestellt wird.

Eine Elektronendichte p_n sei durch ihre planare Fourierreihe

$$(4.11) \quad p_n(\mathbf{r}) = \sum_{\vec{G} \in G_2} p_n(\vec{G}, z) e^{i \vec{G} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}}$$

mit

$$(4.12) \quad \int_{-\infty}^{\infty} p_n(0, z) dz = 0$$

gegeben. Dann kann die Lösung der Poissongleichung unter Verwendung von Zylinderkoordinaten auf eindimensionale Integrationen über die planaren Fourierkoeffizienten $z \mapsto p_n(\vec{G}, z)$ zurückgeführt werden. In diesen Koordinaten ergibt sich für die in (1.4) benutzte Fundamentallösung der Poissongleichung und für die Exponentialfunktion in (4.11) die Darstellung (/97, S. 131/):

$$(4.13) \quad \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \int_0^\infty dk \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\varphi-\varphi')} J_m(k|r_{||}|) J_m(k|r_{||}'|) e^{-k|z-z'|}$$

$$(4.14) \quad e^{i\vec{G}\mathbf{r}_{||}} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} i^m e^{im(\varphi_{\vec{G}}-\varphi_{r_{||}})} J_m(|\vec{G}||r_{||}|)$$

$$(4.15) \quad \int_0^\infty J_m(kr) J_m(k'r) r dr = \frac{1}{k} \delta(k-k') \quad m \in \mathbb{Z}$$

Dabei ist φ der Winkel zwischen der Projektion des zugehörigen Vektors auf die Oberfläche und einer willkürlich gewählten Achse in dieser Fläche. Die Relation (4.15) erlaubt die Auswertung der auftretenden Integrale über die Besselfunktionen J_m .

Für die zu pn gehörige Coulombenergie p_v erhält man aus Gl. (1.4) mit den Gl. (4.13)–(4.15) die Beziehungen:

$$(4.16) \quad p_v(\mathbf{r}) = \sum_{\vec{G} \in \vec{G}_2} p_v(\vec{G}, z) e^{i\vec{G}\mathbf{r}_{||}}$$

$$(4.17) \quad p_v(\vec{G}, z) = 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} dz' \int_0^\infty dk p\hat{n}(\vec{G}, z') \frac{1}{k} \delta(k-|\vec{G}|) e^{-k|z-z'|} \quad \vec{G} \neq 0$$

$$(4.18) \quad p_v(0, z) = 4\pi \int_0^\infty dk \delta(k) \frac{\varrho(k, |r_{||}|, z)}{k}$$

$$\text{mit} \quad \varrho(k, |r_{||}|, z) := J_0(k|r_{||}|) \int_{-\infty}^{\infty} dz' p\hat{n}(0, z') e^{-k|z-z'|}$$

Im Fall $\vec{G} \neq 0$ kann das Integral über k in Gl. (4.17) leicht ausgewertet werden. Im Fall $\vec{G} = 0$ entsteht ein sinnvoller Ausdruck nur, wenn zuerst das Integral über die Variable z' ausgewertet wird. Wegen der Neutralitätsbedingung (4.12) und wegen $J_0(0) = 1$ hat die dadurch bestimmte Funktion ϱ bei $k=0$ den Wert Null. Der Wert von $\varrho(k, r, z)/k$ bei $k=0$ kann nach der Regel von L'Hospital bestimmt werden und ist von r unabhängig.

$$(4.19) \quad p_v(\vec{G}, z) = \frac{4\pi}{|\vec{G}|} \int_{-\infty}^{\infty} p\hat{n}(\vec{G}, z') e^{-|\vec{G}||z-z'|} dz' \quad \vec{G} \neq 0$$

$$(4.20) \quad p_v(0, z) = -4\pi \lim_{k \rightarrow 0+} \int_{-\infty}^{\infty} |z-z'| p\hat{n}(0, z') e^{-k|z-z'|} dz'$$

Eine Elektronendichte sn sei durch ihre Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen gemäß

$$(4.21) \quad sn(r) = \sum_{\bar{R} \in G_2} \Theta(r_0 - |\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}|) \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} sn_{\ell,\nu}(|\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}|) Y_{\ell,\nu}((\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}})^0)$$

mit

$$(4.22) \quad \int_0^{r_0} sn_{0,1}(r) r^2 dr = 0$$

gegeben. Die Funktion sn beschreibt eine auf die Einzelschicht um $z=0$ konzentrierte Elektronenverteilung. Die Elektronenverteilung eines Halbraumes erhält man durch eine Summe über entsprechende Funktionen zu allen Schichtkoordinaten, wobei die $sn_{\ell,\nu}$ von Schicht zu Schicht variieren können. Die Lösung der Poissongleichung kann unter Verwendung von sphärischen Polarkoordinaten auf eindimensionale Integrationen über die Radialfunktionen zurückgeführt werden. In diesen Koordinaten ergibt sich für die in Gl. (1.4) benutzte Fundamentallösung der Poissongleichung die bekannte Darstellung (/97, S. 102):

$$(4.23) \quad \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} Y_{\ell,\nu}(r^0) Y_{\ell,\nu}(r'^0)$$

$$r_{<} = \min(|\mathbf{r}|, |\mathbf{r}'|) \quad , \quad r_{>} = \max(|\mathbf{r}|, |\mathbf{r}'|)$$

Für die zu sn gehörige Coulombenergie sv erhält man aus Gl. (1.4) mit Gl. (4.23) und der Orthogonalitätsrelation der Kugelflächenfunktionen (Gl. (A.2.11)) die Beziehung:

$$(4.24) \quad sv(r) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} |sn_{\ell,\nu}(r_0)| \sum_{\bar{R} \in G_2} [1 - \Theta(r_0 - |\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}|)] \frac{Y_{\ell,\nu}((\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}})^0)}{|\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}|^{\ell+1}} \\ + \sum_{\bar{R} \in G_2} \Theta(r_0 - |\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}|) \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} Y_{\ell,\nu}((\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}})^0) \cdot \\ \cdot \left\{ \frac{|sn_{\ell,\nu}(|\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}|)}{|\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}|^{\ell+1}} + |\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}|^{\ell} |sn_{\ell,\nu}(|\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}|) \right\}$$

mit

$$(4.25) \quad |sn_{\ell,\nu}(r)| := \frac{8\pi}{2\ell+1} \int_0^r sn_{\ell,\nu}(r) r^{\ell+2} dr$$

$$(4.26) \quad \text{Js}_{\ell, \nu}(r) := \frac{8\pi}{2\ell+1} \int_r^{r_0} \text{sn}_{\ell, \nu}(r) r^{-\ell+1} dr$$

Die im zweiten Term in Gl. (4.24) auftretenden Summanden zeigen für alle $\ell \in \mathbb{N}_0$ und die zugehörigen ν -Werte reguläres Verhalten bei $r = \bar{R}$:

$$(4.27) \quad \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\text{Js}_{\ell, \nu}(r)}{r^{\ell+1}} = 0 \quad , \quad \lim_{r \rightarrow 0} r^{\ell} \text{Js}_{\ell, \nu}(r) = \text{Js}_{0,1}(0) \delta_{\ell,0} \delta_{\nu,1}$$

Im ersten Term entfällt wegen der Neutralitätsbedingung (4.22) der Beitrag zu $\ell=0$. Für die noch verbleibenden Beiträge mit $\ell \geq 1$ existieren die durch Summen über das Gitter G_2 definierten Funktionen $\text{sf}_{\ell, \nu}$:

$$(4.28) \quad \text{sf}_{\ell, \nu}(r) := \sum_{\bar{R} \in G_2} [1 - \Theta(r_0 - |r - \bar{R}|)] \frac{Y_{\ell, \nu}((r - \bar{R})^0)}{|r - \bar{R}|^{\ell+1}}$$

$\ell \in \mathbb{N} \quad , \quad \nu \in \{1, 2, \dots, 2\ell+1\} \quad , \quad z \neq 0$

Diese werden im Hinblick auf die numerische Auswertung von Gl. (4.24) durch ihre rascher konvergierenden planaren Fourierreihen dargestellt. Außerhalb der zugehörigen Schicht erhält man (vgl. Anhang A.5):

$$(4.29) \quad \text{sf}_{\ell, \nu}(r) = \sum_{\bar{G} \in G_2} \hat{\text{sf}}_{\ell, \nu}(\bar{G}, z) e^{i \bar{G} r_{\parallel}}$$

$$(4.30) \quad \hat{\text{sf}}_{\ell, \nu}(0, z) = \frac{2\pi}{|\bar{E}z|} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \text{sgn}(z) \delta_{\ell,1} \delta_{\nu,1}$$

$$(4.31) \quad \hat{\text{sf}}_{\ell, \nu}(\bar{G}, z) = \frac{2\pi}{|\bar{E}z|} \frac{\sqrt{N_{\ell, m}}}{(\ell - m)!} i^m \text{trig}_{\nu}(\varphi_{\bar{G}}) |\bar{G}|^{\ell-1} e^{-|z||\bar{G}|} \text{sgn}(z)$$

$|z| \geq r_0 \quad , \quad |\bar{G}| \neq 0$

Die Funktion trig_{ν} ist bei geradem ν durch die $\sin$ -Funktion und bei ungeradem ν durch die $\cos$ -Funktion zu ersetzen (siehe Gl. (A.2.9)). Innerhalb der zugehörigen Schicht, also für $|z| < r_0$, geht die rasche Konvergenz der Fourierreihe zunächst verloren, da die Funktionen $\text{sf}_{\ell, \nu}$ auf den Oberflächen der Kugeln um die Gitterpunkte $\bar{R} \in G_2$ unstetig sind. Ein ähnliches Problem ist bereits bei der Berechnung der Fourierkoeffizienten zur potentiellen Energie V^{∞} aufgetreten (Abschnitt 3.2.3). Ergänzt man die Funktionen $\text{sf}_{\ell, \nu}$ in den APW-Kugeln durch

die dort verwendeten Polynome $h_{\ell, \ell}$ (siehe Gl. (A.4.17)), so erhält man ℓ -fach stetig differenzierbare Hilfsfunktionen

$$(4.32) \quad sf_{\ell, \nu}^{\ell}(\mathbf{r}) := sf_{\ell, \nu}(\mathbf{r}) + \sum_{\bar{\mathbf{R}} \in G_2} \Theta(r_0 - |\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}|) h_{\ell, \ell}(|\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}|) Y_{\ell, \nu}((\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}})^0),$$

welche durch eine rascher konvergierende planare Fourierreihe darstellbar sind. Der Fourierkoeffizient zu $\bar{\mathbf{G}} = \mathbf{0}$ kann analytisch bestimmt werden (siehe Anhang A.5) und läßt sich durch Polynome in z ausdrücken:

$$(4.33) \quad \hat{sf}_{\ell, \nu}^{\ell}(\mathbf{0}, z) = \frac{2\pi}{|\bar{\mathbf{E}}\mathbf{Z}|} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} r_0^{1-\ell} \delta_{\nu, 1} \sum_{n=0}^{[\ell/2]} p_{\ell, n} \cdot$$

$$\cdot \left\{ \sum_{s=0}^{\ell} \frac{\gamma_{\ell, \ell, s} r_0^{2\ell+2s+1}}{2n+2s+2} \cdot \left[\left(\frac{z}{r_0} \right)^{\ell-2n} - \left(\frac{z}{r_0} \right)^{\ell+2s+2} \right] + \frac{1}{2\ell-2n-1} \left(\frac{z}{r_0} \right)^{\ell-2n} \right\}$$

Die Koeffizienten $p_{\ell, n}$ und $\gamma_{\ell, \ell, s}$ beschreiben die Entwicklung der Legendre Polynome (Gl. (A.2.3)) bzw. der Funktionen $h_{\ell, \ell}$ nach Potenzfunktionen. Die Fourierkoeffizienten zu $|\bar{\mathbf{G}}| > 0$ können bereits für $\ell = 0$ mit vertretbarem Aufwand durch numerische Integration bestimmt werden.

Beim Durchgang durch eine Schicht mit der Elektronendichte (4.21)–(4.22) tritt ein Sprung der potentiellen Energie um

$$(4.34) \quad sv(+\infty) - sv(-\infty) = 8\pi Ds, \quad Ds = \frac{1}{|\bar{\mathbf{E}}\mathbf{Z}|} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r_0 \int_0^{\infty} sn_{1,1}(r) r^3 dr$$

auf. Die Größe Ds kann als planare Dichte des elektrischen Dipolmomentes der betrachteten Schicht interpretiert werden.

4.4 Coulombenergie des "eingefrorenen" Halbraums

Die Coulombenergie zu einem Halbraum mit eingefrorener Elektronendichte braucht lediglich im Außenraum (oder im Kristall) berechnet werden. Bei dem hier vorliegenden Fall eines Kristalls mit Inversionssymmetrie:

$$(4.35) \quad n^{\infty}(r) = n^{\infty}(-r)$$

kann nämlich wegen der speziellen Wahl der Oberflächenkoordinaten (Gl. (2.15)) die Energie im jeweils anderen Halbraum aus der Gleichung:

$$(4.36) \quad \Delta V^{\text{Cb},b}(r) = - \Delta V^{\text{Cb},b}(-r - \bar{a}_3)$$

bestimmt werden. Die Beziehung (4.36) ist die Rechtfertigung für die in der Definition (4.5) implizit getroffene Vereinbarung über die bei Integration der Poissonsgleichung auftretende Konstante. Sie kann leicht durch eine lineare Transformation in den in Gl. (4.5) auftretenden Integralen nachgewiesen werden.

Die allgemeine Form der potentiellen Energie $\Delta V^{\text{Cb},b}$ ist bekannt (siehe z.B. /98, Kap. 10.3.1/; dort wird allerdings das Vakuumniveau nicht bestimmt). Bei Darstellung durch eine planare Fourierreihe erhält man Koeffizienten, die von der Oberfläche in den Außenraum bzw. in den Kristall hinein exponentiell abfallen. Hinzu kommt ein konstanter Term, der so beschaffen ist, daß der Beitrag zur gesamten potentiellen Energie (Gl. (4.1)) an der Oberfläche stetig ist. Im folgenden soll die Coulombenergie für eine Ladungsträgerdichte mit der in Anhang A.4 gegebenen Darstellung (Gl. (A.4.1)–(A.4.7)) bestimmt werden. Dabei sind vier Beiträge gemäß

$$(4.37) \quad \Delta V^{\text{Cb},b}(r) = \sum_{x=1}^4 \Delta V_x^{\text{Cb},b}(r)$$

zu betrachten, die jeweils aus den entsprechenden Beiträgen zur Ladungsträgerdichte $n^{\infty,\text{tot}}$ (Gl. (A.4.2)–(A.4.5)) nach Gleichung (4.5) zu berechnen sind. Ich beschränke mich auf die Rechnung für den Außenraum; in diesem Fall ist von den beiden Integralen in Gl. (4.5) nur das erste auszuwerten.

Die Dichte $n_1^{\infty,\text{tot}}$ wird gemäß einer anschaulichen Formulierung des von Ewald (/96/) vorgeschlagenen Verfahrens behandelt. Dazu wird an jedem Gitterplatz eine

durch die Gaussfunktion g

$$(4.38) \quad g(\varepsilon, r) := \pi^{-3/2} \varepsilon^3 e^{-\varepsilon^2 r^2}$$

$$(4.39) \quad \int_{\mathbb{R}^3} g(\varepsilon, |\mathbf{r}|) d^3\mathbf{r} = 1, \quad \varepsilon > 0$$

beschriebene Ladung hinzugefügt und wiederum abgezogen. Diese "interpoliert" zwischen dem konstanten Beitrag in $n_1^{\infty, \text{tot}}$ und den durch die δ -Distribution beschriebenen Punktladungen. Bei geeigneter Zusammenfassung und Auswertung der einzelnen Terme läßt sich die Coulombenergie zu $n_1^{\infty, \text{tot}}$ durch eine Summe konvergenter unendlicher Reihen darstellen, deren Konvergenzgeschwindigkeit durch den willkürlichen Parameter ε kontrolliert wird.

Ich wähle die in den Gl. (4.40)–(4.43) beschriebene Zerlegung der Ladungsträgerdichte.

$$(4.40) \quad \Theta(z - z_s) n_1^{\infty, \text{tot}}(\mathbf{r}) = n_0^{\infty} |\mathbf{E}\mathbf{Z}| \sum_{x=1}^3 n_{1,x}^{\infty, \text{tot}}(\mathbf{r})$$

$$(4.41) \quad n_{1,1}^{\infty, \text{tot}}(\mathbf{r}) = \Theta(z - z_s) \left\{ \frac{1}{|\mathbf{E}\mathbf{Z}|} - \sum_{\mathbf{R} \in G_3} g(\varepsilon, |\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \right\}$$

$$(4.42) \quad n_{1,2}^{\infty, \text{tot}}(\mathbf{r}) = \Theta(z - z_s) \sum_{\mathbf{R} \in G_3^-} g(\varepsilon, |\mathbf{r} - \mathbf{R}|) - \Theta(z_s - z) \sum_{\mathbf{R} \in G_3^+} g(\varepsilon, |\mathbf{r} - \mathbf{R}|)$$

$$(4.43) \quad n_{1,3}^{\infty, \text{tot}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R} \in G_3^+} \{ g(\varepsilon, |\mathbf{r} - \mathbf{R}|) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \}$$

Der erste und der letzte der drei Beiträge sind den bei der Lösung des entsprechenden Problems für den unbeschränkten Kristall auftretenden Ausdrücken nachgebildet (/99/) und können (fast) genau so wie dort behandelt werden; die wesentliche Besonderheit des Oberflächenproblems besteht im Auftreten der Dichte $n_{1,2}^{\infty, \text{tot}}$. Alle drei Beiträge sind ladungsneutral:

$$(4.44) \quad \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{\mathbb{E}\mathbf{Z}} d^2\mathbf{r}_{\parallel} n_{1,x}^{\infty, \text{tot}}(\mathbf{r}) = 0 \quad x \in \{1, 2, 3\}$$

Die Funktionen $n_{1,1}^{\infty, \text{tot}}$ und $n_{1,2}^{\infty, \text{tot}}$ können durch ihre planare Fourierreihe dargestellt werden. Da $n_{1,1}^{\infty, \text{tot}}$ durch "Abschneiden" einer Funktion mit den Perioden des Gitters G_3 entsteht, können ihre planaren Fourierkoeffizienten

mittels Gl. (3.61)–(3.62) aus den Fourierkoeffizienten dieser Funktion bestimmt werden. Die Koeffizienten zu $n_{1,2}^{\infty, \text{tot}}$ werden dagegen durch direkte Integration über die planare Elementarzelle $\overline{EZ}$ berechnet.

$$(4.45) \quad n_{1,1}^{\infty, \text{tot}}(\vec{G}, z) = \Theta(z - z_s) \sum_{\vec{G} \in \vec{G}_3} (\delta_{0, \vec{G}} - e^{-G^2/4\epsilon^2}) e^{i \vec{G}_\perp \cdot \vec{z}_s} \delta_{\vec{G}, \vec{G}_\parallel}$$

$$(4.46) \quad n_{1,2}^{\infty, \text{tot}}(\vec{G}, z) = \frac{\epsilon}{\sqrt{\pi} |\overline{EZ}|} e^{-G^2/4\epsilon^2} \cdot$$

$$\cdot \left\{ + \Theta(z - z_s) \sum_{\lambda=-\infty}^{-1} e^{-i \vec{G} \cdot \vec{a}_{3\parallel} \lambda} e^{-\epsilon^2 (z - \lambda d)^2} \right. \\ \left. - \Theta(z_s - z) \sum_{\lambda=0}^{\infty} e^{-i \vec{G} \cdot \vec{a}_{3\parallel} \lambda} e^{-\epsilon^2 (z - \lambda d)^2} \right\}$$

Da beide Beiträge die Neutralitätsbedingung erfüllen, können die zugehörigen Coulombenergien nach den in Abschnitt 4.3 für die Funktionen des Typs pn angegebenen Formeln bestimmt werden. Die dazu notwendige Berechnung der Integrale in den Gl. (4.19)–(4.20) ist langwierig (aber elementar) und wird hier übergangen. Die Coulombenergie zu $n_{1,3}^{\infty, \text{tot}}$ wird durch Auswertung des Integrals in Gl. (4.5) in sphärischen Polarkoordinaten bestimmt; auch hier treten nur einfache Integrationen auf. Mit der Fehlerfunktion erf und den daraus abgeleiteten Funktionen Ierfc und Eerfc (/81, Kap. 7)

$$(4.47) \quad \text{erf}(x) := \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$$

$$(4.48) \quad \text{Ierfc}(x) := \int_x^\infty \{1 - \text{erf}(x)\} dx$$

$$(4.49) \quad \text{Eerfc}(x) := e^{x^2} \{1 - \text{erf}(x)\}$$

erhält man insgesamt für $z < z_s$ die in den Gl. (4.50)–(4.56) angegebene Darstellung für die oberflächenbedingte Energie $\Delta V_1^{\text{Cb}, b}$. In Gl. (4.50) ist eine Konstante hinzugefügt, die sicherstellt, daß die Coulombenergie unabhängig von dem willkürlichen Parameter ϵ ist. Dies läßt sich durch Ableiten nach ϵ überprüfen, wenn man für die Reihe von δ -Distributionen die Beziehung (/100, S. 40)

$$(4.57) \quad \frac{2\pi}{d} \sum_{\lambda=-\infty}^{\infty} \delta(k - \frac{2\pi}{d}\lambda) = \sum_{\lambda=-\infty}^{\infty} e^{i d \lambda k}$$

beachtet. Bemerkenswert ist weiterhin, daß der planare Fourierkoeffizient der Energie $\Delta V_1^{\text{Cb},b}$ zu $\vec{G}=\mathbf{0}$ eine Konstante ist. In Gl. (4.54) tritt zwar ein z -abhängiger Term auf; dieser hebt sich aber gegen einen Beitrag aus der Summe über das Gitter G_3^* weg.

Die in den Gl. (4.50)–(4.54) auftretenden Reihen konvergieren für geeignete Werte von ε rasch und sind daher zur numerischen Auswertung geeignet. Für die Rechnungen zur Cu(111)-Oberfläche habe ich $\varepsilon = 0.5/a_0$, also $\varepsilon \cdot d \approx 2.0$, gewählt. Bei Berücksichtigung von etwa 10–20 Summanden (Symmetrieklassen) pro Reihe werden dann alle Reihenglieder mit einem Betrag $> 10^{-12}$ erfaßt. Dazu wurden 609 Elemente des Gitters G_3^* , 199 Elemente aus G_2^* und 69 Elemente aus G_2 (die Summe über G_3^* wird "schichtweise" ausgeführt) angeboten. Das Ergebnis ist in der Abb. 4.1 zeichnerisch dargestellt. Diese zeigt die gesamte potentielle Energie $V_1^{\text{Cb},b} = \Delta V_1^{\text{Cb},b} + \Theta(z-z_s) V_1^{\text{Cb}}$ mit V_1^{Cb} nach Gl. (A.4.9).

Die Dichte n_2^{tot} ist eine Funktion des Typs p_n (Gl. (4.11)–(4.12)) mit den planaren Fourierkoeffizienten (nach Gl. (3.61)–(3.62)):

$$(4.58) \quad \tilde{n}_2^{\text{tot}}(\vec{G}, z) = \sum_{\vec{G} \in G_3 - \{\mathbf{0}\}} \tilde{n}^{\text{tot}}(\vec{G}) e^{i \vec{G}_\perp z} \delta_{\vec{G}, G_{||}}$$

Die zugehörige Coulombenergie wird durch Auswertung der Integrale in Gl. (4.19)–(4.20) berechnet. Bei Bestimmung des Terms mit $\vec{G}=\mathbf{0}$ tritt zunächst neben der in Gl. (4.61) angegebenen Konstanten noch ein Summand auf, der linear mit dem Abstand von der Oberfläche anwächst. Unter Ausnutzung der Inversionssymmetrie läßt sich zeigen, daß sein Vorfaktor den Wert Null hat.

$$(4.59) \quad \Delta V_2^{\text{Cb},b}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G} \in G_2} \Delta \hat{V}_2^{\text{Cb},b}(\vec{G}, z) e^{i \vec{G} r_{||}}$$

$$(4.60) \quad \Delta \hat{V}_2^{\text{Cb},b}(\vec{G}, z) = 4\pi e^{-|\vec{G}| |z - z_s|} \cdot$$

$$\cdot \sum_{\vec{G} \in G_3 - \{\mathbf{0}\}} \frac{\tilde{n}^{\text{tot}}(\vec{G})}{G^2} (1 + i \frac{G_\perp}{|\vec{G}|}) e^{i \vec{G}_\perp z_s} \delta_{\vec{G}, G_{||}} \quad \vec{G} \neq \mathbf{0}$$

$$(4.61) \quad \Delta \hat{V}_2^{\text{Cb},b}(\mathbf{0}, z) = 4\pi \sum_{\vec{G} \in G_3 - \{\mathbf{0}\}} \frac{\tilde{n}^{\text{tot}}(\vec{G})}{G^2} e^{i \vec{G}_\perp z_s} \delta_{\mathbf{0}, G_{||}} \\ z < z_s$$

$$(4.50) \quad \Delta V_{1,1}^{Cb,b}(r) = -2 n_0^\infty |EZ| \left\{ \sum_{\vec{G} \in G_2} \{ \Delta \hat{V}_{1,1}^{Cb,b}(\vec{G}, z) + \Delta \hat{V}_{1,2}^{Cb,b}(\vec{G}, z) \} \cdot e^{i \vec{G} r_{||}} \right. \\ \left. + \sum_{\vec{R} \in G_3^*} \frac{1 - \text{erf}(\epsilon |r - \vec{R}|)}{|r - \vec{R}|} - \frac{\pi}{2|EZ|\epsilon^2} \right\}$$

$$(4.51) \quad \Delta \hat{V}_{1,1}^{Cb,b}(\vec{G}, z) = \frac{2\pi}{|EZ|} e^{-|\vec{G}||z - z_s|} \cdot \\ \cdot \sum_{\vec{G} \in G_3 - \{0\}} \frac{e^{-G^2/4\epsilon^2}}{G^2} (1 + i \frac{G_{||}}{|\vec{G}|}) e^{i G_{||} z_s} \delta_{\vec{G}, G_{||}} \\ \vec{G} \neq 0$$

$$(4.52) \quad \Delta \hat{V}_{1,1}^{Cb,b}(0, z) = \frac{2\pi}{|EZ|} \sum_{\vec{G} \in G_3 - \{0\}} \frac{e^{-G^2/4\epsilon^2}}{G^2} e^{i G_{||} z_s} \delta_{0, G_{||}}$$

$$(4.53) \quad \Delta \hat{V}_{1,2}^{Cb,b}(\vec{G}, z) = \frac{\pi}{|EZ|} \frac{e^{-\vec{G}^2/4\epsilon^2}}{|\vec{G}|} \cdot \left\{ e^{-|\vec{G}||z - z_s|} \sum_{\lambda=0}^{\infty} e^{-\epsilon^2 d^2 (\lambda + 1/2)} \cdot \right. \\ \cdot \{ \text{Eerfc}(z_s \frac{\lambda}{\vec{G}}) e^{-i \vec{G} \vec{a}_{3||} \lambda} - \text{Eerfc}(z_s \frac{\lambda}{\vec{G}}) e^{i \vec{G} \vec{a}_{3||} (\lambda + 1)} \} + \\ \left. + \sum_{\lambda=0}^{\infty} e^{-\epsilon^2 (\lambda d - z)^2} e^{-i \vec{G} \vec{a}_{3||} \lambda} \{ \text{Eerfc}(z \frac{\lambda}{\vec{G}}) - \text{Eerfc}(z \frac{\lambda}{\vec{G}}) \} \right\} \\ \vec{G} \neq 0$$

$$(4.54) \quad \Delta \hat{V}_{1,2}^{Cb,b}(0, z) = \frac{2\pi}{|EZ|\epsilon} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \{ \text{lerfc}(\epsilon d (\lambda + 1/2)) - \text{lerfc}(\epsilon (\lambda d - z)) \}$$

$$(4.55) \quad z_s \frac{\lambda}{\vec{G}} := \epsilon (\lambda d - z_s) \pm \frac{|\vec{G}|}{2\epsilon}$$

$$(4.56) \quad z \frac{\lambda}{\vec{G}} := \epsilon (\lambda d - z) \pm \frac{|\vec{G}|}{2\epsilon}$$

$$z < z_s$$

Gleichungen (4.50) – (4.56)

Oberflächenbedingte Coulombenergie eines Halbraums mit der Ladungsdichte nach Gl. (A.4.2): positive Punktladungen an den Gitterplätzen sowie kompensierende negative Ladungen mit der konstanten Dichte n_0^∞

Die Dichte $n_3^{\infty, \text{tot}}$ liefert keinen Beitrag zur oberflächenbedingten potentiellen Energie.

$$(4.62) \quad \Delta V_3^{\text{Cb}, b}(r) = 0$$

Die Dichte $n_4^{\infty, \text{tot}}$ läßt sich als Summe von Schichtfunktionen vom Typ sn (Gl. (4.21)– (4.22)) mit den in (A.4.5) genannten Radialfunktionen schreiben. Daraus folgt für die zugehörige Coulombenergie eine Darstellung durch Funktionen des Typs sv (Gl. (4.24)). Die Radialfunktionen sind für alle Schichten gleich.

$$(4.63) \quad n_4^{\infty, \text{tot}}(r) = \sum_{\lambda=-\infty}^{\infty} \text{sn}(r - \lambda \bar{a}_3)$$

$$(4.64) \quad \Delta V_4^{\text{Cb}, b}(r) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \text{sv}(r - \lambda \bar{a}_3) \quad z < z_s$$

$$(4.65) \quad \text{sn}_{\ell, n}(r) = \text{sv}_{\ell, n}(r) = 0 \quad \ell < 4, \quad r \in \mathbb{R}_+$$

Da der Aufpunkt r in Gl. (4.64) außerhalb aller betrachteten Schichten liegt, kann in sv die planare Fourierreihe aus (4.29)– (4.31) benutzt werden. Mit den in Gleichung (A.4.14) definierten Funktionen $I_{\ell, \nu}^{\infty}$ erhält man:

$$(4.66) \quad \Delta V_4^{\text{Cb}, b}(r) = \sum_{\bar{\mathbf{G}} \in \mathbf{G}_2} \Delta \hat{V}_4^{\text{Cb}, b}(\bar{\mathbf{G}}, z) e^{i \bar{\mathbf{G}} r_{\parallel}}$$

$$(4.67) \quad \Delta \hat{V}_4^{\text{Cb}, b}(\bar{\mathbf{G}}, z) = \frac{2\pi}{|\bar{\mathbf{E}}\mathbf{Z}|} \sum_{\ell=4}^{\infty} (-1)^{\ell} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} i^{-m} \text{trig}_{\nu}(\varphi_{\bar{\mathbf{G}}}) \frac{\sqrt{N_{\ell, m}}}{(\ell-m)!} I_{\ell, \nu}^{\infty}(r_0) \cdot$$

$$\cdot |\bar{\mathbf{G}}|^{\ell-1} \sum_{\lambda=0}^{\infty} e^{-i \bar{\mathbf{G}} \bar{a}_{3\parallel} \lambda} e^{-|\bar{\mathbf{G}}||z - \lambda d|} \quad m = \lfloor \nu/2 \rfloor$$

$$z < z_s$$

Für den Beitrag der "eingefrorenen" Ladungsverteilung zu der in Gl. (4.3) auftretenden Konstanten gilt mit der Symmetriebeziehung (4.36)

$$(4.68) \quad c^{\text{Cb}, b} := - \lim_{z \rightarrow +\infty} \Delta V^{\text{Cb}, b}(r) = + \lim_{z \rightarrow -\infty} \Delta V^{\text{Cb}, b}(r)$$

Entsprechend erhält man für den Beitrag zum Vakuumniveau aus den Gl. (4.50), (4.52), (4.54) und (4.61) die Beziehung:

$$\begin{aligned}
 V_{\text{vac}}^b &= c^{\text{Cb},b} + \lim_{z \rightarrow -\infty} \Delta V^{\text{Cb},b}(r) = 2 \lim_{z \rightarrow -\infty} \Delta V^{\text{Cb},b}(r) \\
 (4.69) \quad V_{\text{vac}}^b &= 8\pi \sum_{\mathbf{G} \in \mathbf{G}_3 - \{0\}} \frac{\tilde{n}^\infty(\mathbf{G}) - n_0^\infty e^{-\mathbf{G}^2/4\varepsilon^2}}{\mathbf{G}^2} e^{i\mathbf{G}_\perp \cdot \mathbf{z}_s} \delta_{0,\mathbf{G}_\parallel} + \\
 &\quad + 8\pi n_0^\infty \left\{ \frac{1}{4\varepsilon^2} - \frac{d}{\varepsilon} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \text{lerfc}(\varepsilon d(\lambda + 1/2)) \right\}
 \end{aligned}$$

Abb. 4.1 (Seite 108)

Coulombenergie für einen Halbraum mit der Ladungsdichte nach Gl. (A.4.2): positive Punktladungen an den Gitterplätzen sowie kompensierende negative Ladungen mit konstanter Dichte. Der Rechenausschnitt ist derselbe wie bei Abb. 3.3 (siehe Seite 89). Dargestellt ist die Größe $(a V_1^{\text{Cb},b}) / (2 n_0^\infty |EZ|)$, welche unabhängig von den Zahlenwerten der Gitterkonstanten a bzw. der Elektronendichte n_0^∞ ist. Die Zahlenwerte an den Höhenlinien sind um den Vakuumwert dieser Größe (0.698) vermindert. Zwei aufeinander folgende Höhenlinien mit gleichem Vorzeichen unterscheiden sich um den Faktor $\sqrt{10}$. In der perspektivischen Darstellung sind aus ästhetischen Gründen Energien kleiner als Null auf Null gesetzt.

Die Abweichung der Coulombenergie von den Werten für eine unbeschränkte Ladungsverteilung ist gering und betrifft nur den vakuumseitigen Bereich der ersten Atomlage. Dort erfolgt der Übergang auf das Vakuumniveau, welches mit dem Mittelwert der Coulombenergie der unbeschränkten Ladungsverteilung über die Oberfläche identisch ist.

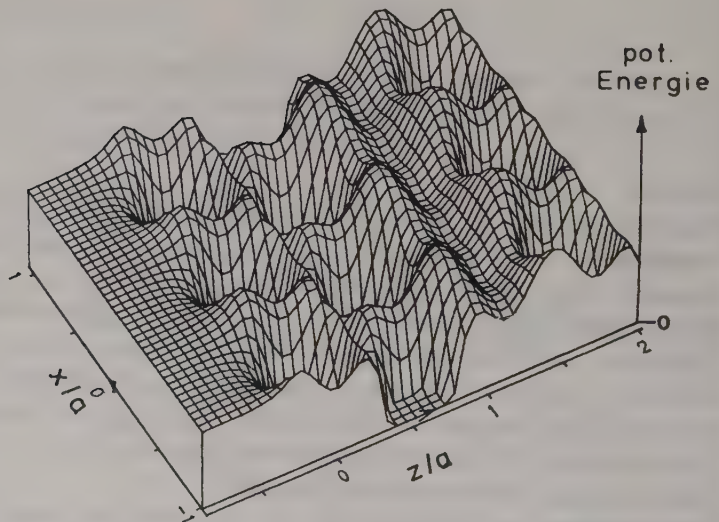
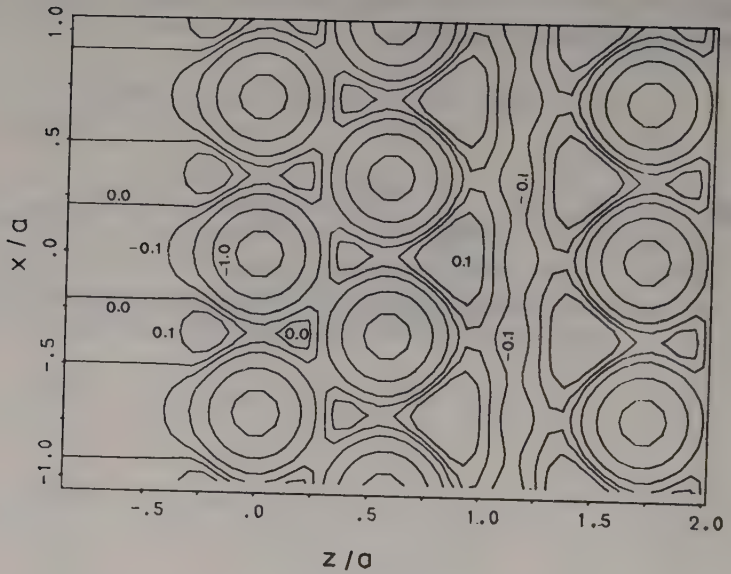


Abb. 4.1

Coulombenergie für einen Halbraum mit der Ladungsdichte nach Gl. (A.4.2); Erläuterungen siehe Seite 107

4.5 Coulombenergie zur Oberflächen-Elektronendichte

Für die durch die Umlagerung der Elektronen entstehende Oberflächen-Elektronendichte Δn wähle ich die Zerlegung:

$$(4.70) \quad \Delta n(r) = \Delta n_1(r) + \Delta n_2(r) + \Delta n_4(r)$$

$$(4.71) \quad \Delta n_1(r) = \Delta \tilde{n}(0, z) + \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\vec{R} \in G_2} \Theta(r_0 - |r - \vec{R}_\lambda|) \Delta n_{0,1}^\lambda(|r - \vec{R}_\lambda|) Y_{0,1}$$

$$(4.72) \quad \Delta n_2(r) = \sum_{\vec{G} \in G_2 - \{0\}} \Delta \tilde{n}(\vec{G}, z) e^{i \vec{G} r_{||}}$$

$$(4.73) \quad \Delta n_4(r) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\vec{R} \in G_2} \Theta(r_0 - |r - \vec{R}_\lambda|) \cdot \sum_{\ell=1}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} \Delta n_{\ell,\nu}^\lambda(|r - \vec{R}_\lambda|) Y_{\ell,\nu}((r - \vec{R}_\lambda)^0)$$

mit: $\vec{R}_\lambda := \vec{R} + \lambda \vec{a}_3$

Die einzelnen Beiträge erfüllen die Neutralitätsbedingung:

$$(4.74) \quad \int_{\Omega} \Delta n_x(r) d^3r = 0 \quad x \in \{1, 2, 4\}$$

Für Δn_1 läßt sie sich in der Form:

$$(4.75) \quad \sum_{\lambda=0}^{\infty} \Delta n_0^\lambda + |\vec{E}Z| \int_{-\infty}^{\infty} \Delta \tilde{n}(0, z) dz = 0$$

schreiben, wobei

$$(4.76) \quad \Delta n_0^\lambda = \frac{1}{2\sqrt{4\pi}} \Delta l_{0,1}^\lambda(r_0)$$

der durch die Radialfunktionen der jeweiligen Schicht dargestellte Anteil der Elektronenladung in Δn_1 ist; $\Delta l_{0,1}^\lambda$ ist in Gl. (4.95) definiert. Die Berechnung der zugehörigen Coulombenergie:

$$(4.77) \quad \Delta V^{\text{Cb},s}(\mathbf{r}) = \Delta V_1^{\text{Cb},s}(\mathbf{r}) + \Delta V_2^{\text{Cb},s}(\mathbf{r}) + \Delta V_4^{\text{Cb},s}(\mathbf{r})$$

nach Gl. (4.6) orientiert sich an dem in Abschnitt 4.4 eingeschlagenen Weg, was auch in der Nummerierung der einzelnen Beiträge zum Ausdruck kommt. Der Unterschied gegenüber den dortigen Überlegungen ergibt sich – abgesehen vom Wegfall der Symmetriebeziehung (4.36) – daraus, daß die Radialfunktionen $\Delta n_{\ell,\nu}$ hier von Schicht zu Schicht variieren und die planaren Fourierkoeffizienten $\Delta \tilde{n}$ nicht nur im Außenraum, sondern auch im Kristall gegen Null gehen.

Die Dichte Δn_1 wird gemäß einer anschaulichen Formulierung des auf Ewald (/96/) zurückgehenden Verfahrens behandelt. Dazu wird sie durch Hinzunahme von zusätzlichen, an den Gitterplätzen konzentrierten, Gaussfunktionen g (Gl. (4.38)–(4.39)) in zwei ladungsneutrale Beiträge zerlegt.

$$(4.78) \quad \Delta n_1(\mathbf{r}) = \Delta n_{1,1}(\mathbf{r}) + \Delta n_{1,2}(\mathbf{r})$$

$$(4.79) \quad \Delta n_{1,1}(\mathbf{r}) = \Delta \tilde{n}(\mathbf{0}, z) + \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\bar{\mathbf{R}} \in G_2} \Delta n_0^{\lambda} g(\varepsilon, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\lambda}|)$$

$$(4.80) \quad \Delta n_{1,2}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\bar{\mathbf{R}} \in G_2} \{ - \Delta n_0^{\lambda} g(\varepsilon, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\lambda}|) + \\ + \Theta(r_0 - |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\lambda}|) \Delta n_{0,1}^{\lambda}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\lambda}|) Y_{0,1} \}$$

mit $\mathbf{R}_{\lambda} := \bar{\mathbf{R}} + \lambda \bar{\mathbf{a}}_3$

Der willkürliche Parameter ε kann hier natürlich einen anderen Zahlenwert annehmen, als in den entsprechenden Gleichungen für $n^{\infty, \text{tot}}$ in Abschnitt 4.4; für die Rechnungen zur Cu(111)-Oberfläche wurde $\varepsilon = 1.2$ benutzt. Die Dichte $\Delta n_{1,1}$ wird durch ihre planare Fourierreihe dargestellt. Die zugehörige Coulombenergie $\Delta V_1^{\text{Cb},s}$ kann dann aus den Gleichungen (4.19)–(4.20) berechnet werden. Mit der aus Gl. (4.46) ersichtlichen Entwicklung für die Gaussfunktionen und unter Verwendung der Neutralitätsbedingung (4.75) läßt sich schreiben:

$$(4.81) \quad \Delta V_1^{\text{Cb},s}(\mathbf{r}) = \sum_{\bar{\mathbf{G}} \in G_2} \Delta \hat{V}_1^{\text{Cb},s}(\bar{\mathbf{G}}, z) e^{i \bar{\mathbf{G}} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}}$$

$$(4.82) \quad \Delta \hat{V}_{1,1}^{Cb, \uparrow S}(\mathbf{0}, z) =$$

$$- 4\pi \int_{-\infty}^z dz' \int_{-\infty}^{z'} dz'' \Delta \tilde{n}(\mathbf{0}, z'') - 4\pi \int_z^{\infty} dz' \int_{z'}^{\infty} dz'' \Delta \tilde{n}(\mathbf{0}, z'') -$$

$$- \frac{4\pi}{|\overline{Ez}|} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \Delta n_0^{\lambda} \left\{ (z - \lambda d) \operatorname{erf}(\varepsilon(z - \lambda d)) + \frac{1}{\varepsilon \sqrt{\pi}} e^{-\varepsilon^2(z - \lambda d)^2} \right\}$$

$$(4.83) \quad \Delta \hat{V}_{1,1}^{Cb, \uparrow S}(\bar{\mathbf{G}}, z) = \frac{2\pi}{|\overline{Ez}|} \frac{1}{|\bar{\mathbf{G}}|} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \Delta n_0^{\lambda} e^{-i \bar{\mathbf{G}} \bar{\mathbf{a}}_{3||} \lambda} \cdot$$

$$\cdot \left\{ e^{|\bar{\mathbf{G}}|(z - \lambda d)} \operatorname{erfc}\left(\frac{|\bar{\mathbf{G}}|}{2\varepsilon} + \varepsilon(z - \lambda d)\right) + e^{-|\bar{\mathbf{G}}|(z - \lambda d)} \operatorname{erfc}\left(\frac{|\bar{\mathbf{G}}|}{2\varepsilon} - \varepsilon(z - \lambda d)\right) \right\}$$

$$|\bar{\mathbf{G}}| \neq 0$$

Darin ist erfc die komplementäre Fehlerfunktion:

$$(4.84) \quad \operatorname{erfc}(x) := 1 - \operatorname{erf}(x)$$

Die zu $\Delta n_{1,2}$ gehörige Coulombenergie $\Delta V_{1,2}^{Cb, \uparrow S}$ ergibt sich mit Gl. (4.23) aus der Integraldarstellung (1.4) der Lösung der Poissongleichung:

$$(4.85) \quad \Delta V_{1,2}^{Cb, \uparrow S}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\lambda=0}^{\infty} \Delta n_0^{\lambda} \sum_{\bar{\mathbf{R}} \in G_2} [1 - \Theta(r_0 - |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\lambda}|)] \frac{1 - \operatorname{erf}(\varepsilon|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\lambda}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\lambda}|} +$$

$$+ \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\bar{\mathbf{R}} \in G_2} \Theta(r_0 - |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\lambda}|) \left\{ \frac{\Delta n_{0,1}^{\lambda}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\lambda}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\lambda}|} Y_{0,1} - \right.$$

$$\left. - \Delta n_{0,1}^{\lambda}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\lambda}|) Y_{0,1} - 2\Delta n_0^{\lambda} \frac{\operatorname{erf}(\varepsilon|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\lambda}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\lambda}|} \right\}$$

$$\mathbf{R}_{\lambda} := \bar{\mathbf{R}} + \lambda \bar{\mathbf{a}}_3$$

Sie ist an den Gitterplätzen $\mathbf{r} = \mathbf{R}_{\lambda}$ beschränkt wegen:

$$(4.86) \quad \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\operatorname{erf}(\varepsilon r)}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \varepsilon$$

$$\begin{aligned}
 (4.87) \quad \Delta \hat{V}_{1,1}^{Cb,1S}(\mathbf{0}, z) + c_{1,1}^{Cb,1S} = & \\
 & + \frac{8\pi}{|\overline{Ez}|} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \Delta n_{\uparrow}^{\lambda} (z - \lambda d) \Theta(\lambda d - z) + \\
 & + \sum_{\lambda=0}^{\infty} \Delta V_s^{\lambda} \left\{ \Theta(z_{\lambda} - z) + (\Theta(z_{\lambda+1} - z) - \Theta(z_{\lambda} - z)) \frac{z_{\lambda+1} - z}{d} \right\} - \\
 & - \sum_{\lambda=0}^{\infty} \{ \Theta(z_{\lambda+1} - z) - \Theta(z_{\lambda} - z) \} \cdot \\
 & \quad \cdot \left[8\pi \frac{z_{\lambda+1}}{z} \int dz' \frac{z_{\lambda+1}}{z'} \Delta \bar{n}(\mathbf{0}, z'') dz'' + \frac{z_{\lambda+1} - z}{d} \Delta V_s^{\lambda} \right] - \\
 & - \sum_{\lambda=0}^{\infty} \{ \Theta(\lambda d - z) - \Theta(z_{\lambda} - z) \} (z - \lambda d) 8\pi \frac{z_{\lambda+1}}{z_{\lambda}} \int \Delta \bar{n}(\mathbf{0}, z'') dz'' + \\
 & + \frac{4\pi}{|\overline{Ez}|} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \Delta n_0^{\lambda} \left\{ |z - \lambda d| [1 - \operatorname{erf}(\varepsilon |z - \lambda d|)] - \frac{1}{\varepsilon \sqrt{\pi}} e^{-\varepsilon^2 (z - \lambda d)^2} \right\} \\
 & \text{für } z > z_s
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (4.88) \quad \Delta \hat{V}_{1,1}^{Cb,1S}(\mathbf{0}, z) + c_{1,1}^{Cb,1S} = & \\
 & + \frac{8\pi}{|\overline{Ez}|} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \Delta n_{\uparrow}^{\lambda} (z_s - \lambda d) + \\
 & + \sum_{\lambda=0}^{\infty} \Delta V_s^{\lambda} + \\
 & + 8\pi \frac{z_s}{z} \int dz' \frac{z'}{-\infty} \Delta \bar{n}(\mathbf{0}, z'') dz'' + \\
 & + \frac{4\pi}{|\overline{Ez}|} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \Delta n_0^{\lambda} \left\{ |z - \lambda d| [1 - \operatorname{erf}(\varepsilon |z - \lambda d|)] - \frac{1}{\varepsilon \sqrt{\pi}} e^{-\varepsilon^2 (z - \lambda d)^2} \right\} \\
 & \text{für } z < z_s
 \end{aligned}$$

$$(4.89) \quad z_{\lambda} := \left(\lambda - \frac{1}{2} \right) d$$

$$(4.90) \quad \Delta n_{\uparrow}^{\lambda} := \Delta n_0^{\lambda} + |\overline{Ez}| \frac{z_{\lambda+1}}{z_{\lambda}} \int \Delta \bar{n}(\mathbf{0}, z') dz'$$

$$(4.91) \quad \Delta V_s^{\lambda} := 8\pi \left\{ \frac{d}{2} \frac{z_{\lambda+1}}{z_{\lambda}} \int \Delta \bar{n}(\mathbf{0}, z') dz' - \frac{z_{\lambda+1}}{z_{\lambda}} \int dz' \frac{z_{\lambda+1}}{z'} \int \Delta \bar{n}(\mathbf{0}, z'') dz'' \right\}$$

Gleichungen (4.87) – (4.91)

Coulombenergie zur Umlagerung der Elektronen: planarer Fourierkoeffizient zu $\vec{G} = \mathbf{0}$ für die Elektronenverteilung nach Gl. (4.79)

Die Summe über das Gitter G_2 konvergiert rasch, solange ε nicht zu klein gewählt wird. Die Summe der beiden zu Δn_1 gehörigen Coulombenergien ist von dem Parameter ε unabhängig. Dies kann zum Beispiel durch Ableiten nach ε überprüft werden.

Besonders Beachtung verdient der planare Fourierkoeffizient zu $\vec{G}=0$ nach Gleichung (4.82). Dies ist der bei numerischen Rechnungen gefährlichste Beitrag zur potentiellen Energie, da er Summanden enthält, die linear mit der Ortskoordinate z anwachsen. Dadurch führen auch kleine Fehler in der Elektronenverteilung zu unbeschränkten Effekten in der potentiellen Energie. Falls wenigstens die globale Ladungsbilanz (4.75) exakt erfüllt wird, kompensieren sich die linearen Beiträge in großer Entfernung von der Oberfläche so, daß dort eine Konstante übrig bleibt. Für eine numerische Näherung ist jedoch letzteres nicht zu erwarten. Ich formuliere daher Gl. (4.82) unter der Annahme, daß die Bilanzgleichung (4.75) gelte, so um, daß in jedem Fall das qualitativ richtige asymptotische Verhalten erreicht wird (siehe Gl. (4.87) – (4.91)). Zusätzlich werden die Beiträge der einzelnen Schichten in lokale und weitreichende Anteile getrennt. Letztere sind die durch die Schichtladungen Δn_1^λ charakterisierten linearen Terme, sowie die beim Durchgang durch die jeweilige Schicht auftretenden Potentialsprünge ΔV_s^λ . Die Konstante $c_{1,\lambda}^{Cb,s}$ ist sinngemäß durch Gl. (4.7) definiert und bewirkt, daß der Gesamtterm tief im Kristall verschwindet.

Die Coulombenergie zur Dichte Δn_2 ergibt sich nach Gl. (4.19) zu:

$$(4.92) \quad \Delta V_2^{Cb,s}(r) = \sum_{\vec{G} \in G_2 - \{0\}} \left\{ \frac{4\pi}{|\vec{G}|} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta \tilde{n}_2(\vec{G}, z') e^{-|\vec{G}||z-z'|} dz' \right\} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_{||}}$$

Die Dichte Δn_4 ist eine Summe von Schichtfunktionen vom Typ sn (Gl. (4.21) – (4.22)). Für die zugehörige Coulombenergie ergibt sich nach den Gleichungen (4.24) – (4.26):

$$(4.93) \quad \Delta V_4^{Cb,s}(r) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \Delta s V_{4,\lambda}^{Cb,s}(r - \lambda \vec{a}_3)$$

$$(4.94) \quad \Delta s V_{4,\lambda}^{Cb,s}(r) =$$

$$+ \sum_{\ell=1}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} \Delta l_{\ell,\nu}^\lambda(r_0) \sum_{\vec{R} \in G_2} [1 - \Theta(r_0 - |\vec{r} - \vec{R}|)] \frac{Y_{\ell,\nu}((\vec{r} - \vec{R})^0)}{|\vec{r} - \vec{R}|^{\ell+1}} +$$

$$+ \sum_{\bar{\mathbf{R}} \in G_2} \Theta(r_0 - |\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}|) \sum_{\ell=1}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} Y_{\ell,\nu}((\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}})^0) \cdot \left\{ \frac{\Delta I_{\ell,\nu}^{\lambda}(|\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}|)}{|\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}|^{\ell+1}} + |\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}|^{\ell} \Delta J_{\ell,\nu}^{\lambda}(|\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}|) \right\}$$

$$(4.95) \quad \Delta I_{\ell,\nu}^{\lambda}(r) := \frac{8\pi}{2\ell+1} \int_0^r \Delta n_{\ell,\nu}^{\lambda}(r) r^{\ell+2} dr$$

$$(4.96) \quad \Delta J_{\ell,\nu}^{\lambda}(r) := \frac{8\pi}{2\ell+1} \int_r^{r_0} \Delta n_{\ell,\nu}^{\lambda}(r) r^{1-\ell} dr$$

Die Summe über das Gitter G_2 im ersten Term in Gl. (4.94) wird durch ihre rascher konvergierende planare Fourierreihe ersetzt (vgl. Gl. (4.28) – (4.33)). Dazu ist hier auch die numerische Berechnung von planaren Fourierkoeffizienten innerhalb der jeweils betrachteten Schicht notwendig. Bei der Cu(111)–Oberfläche wurde sie durch Summation über ein ebenes Netz von 60×60 äquidistanten Punkten ausgeführt, welche sich auf 631 inäquivalente Punkte reduzieren lassen; für diese wurden jeweils 253 Elemente aus G_2 ausgewertet. Der hohe numerische Aufwand fällt insgesamt nicht sehr ins Gewicht, da die erhaltenen Daten für alle Zyklen des Selbstkonsistenzverfahrens gültig sind, solange das der Berechnung der potentiellen Energie zugrunde liegende Stützpunktnetz nicht geändert wird.

Der gesamte auf die Umlagerung der Elektronen zurückgehende Beitrag zum Vakuumniveau ergibt sich aus den Gl. (4.82) und (4.94) zu:

$$(4.97) \quad V_{\text{Vac}}^S = 8\pi \int_{-\infty}^{z_s} dz' \int_{-\infty}^{z'} dz'' \Delta \tilde{n}(\mathbf{0}, z'') - 8\pi \int_{z_s}^{\infty} dz' \int_{z'}^{\infty} dz'' \Delta \tilde{n}(\mathbf{0}, z'') \\ - \frac{8\pi}{|\mathbf{E}\mathbf{Z}|} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \Delta n_0^{\lambda} d(\lambda + 1/2) - \frac{8\pi}{|\mathbf{E}\mathbf{Z}|} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^{r_0} \Delta n_{1,1}^{\lambda}(r) r^3 dr$$

5. Selbstkonsistente Rechnungen (Versuch)

5.1 Näherungen und Rechenaufwand

Das in den voranstehenden Kapiteln entworfene Programm für selbstkonsistente Rechnungen mußte aus Zeitmangel eingeschränkt werden. Die erste Abänderung rührt daher, daß die selbstkonsistente Rechnung für den unbeschränkten Kupferkristall nicht rechtzeitig zur Verfügung stand. Eine solche Rechnung hätte im Rahmen einer parallel laufenden Untersuchung über die Druckabhängigkeit der Kupfer-Bandstruktur erstellt werden sollen, wurde aber durch Konvergenzprobleme beim Selbstkonsistenzverfahren verzögert. Ich benutze daher bei der Bestimmung der Ansatzfunktionen im kristallinen Halbraum das nicht selbstkonsistente Chodorov-Potential (/101/) und bei der Bestimmung der potentiellen Energie ΔV eine mit diesem Potential berechnete Elektronendichte n^∞ (/94/). Die Folge dieses Vorgehens ist ein systematischer Fehler in der Größe ΔV ; das mit ihr gebildete Gesamtpotential ist nicht konsistent mit dem tief im Kristall angenommenen Chodorov-Potential, was sich insbesondere darin äußert, daß es an der Oberfläche unstetig ist. Die Auswirkungen dieser Näherung auf das Selbstkonsistenzverfahren dürften erträglich sein: Zum einen können die mit dem Chodorov-Potential gewonnenen Daten für das kompakte Material durchaus mit den Ergebnissen moderner selbstkonsistenter Rechnungen konkurrieren; zum anderen sind an der Oberfläche unstetige Funktionen in dem hier verwendeten Verfahren ohnehin vorgesehen.

Die zweite Einschränkung besteht in der Vernachlässigung der Oberflächenzustände bei der Berechnung der Elektronendichte Δn . Damit wird die Anpassung der mit Blick auf die Volumenzustände entwickelten Rechenprogramme an die von Stöhr geschriebenen Programme für Oberflächenzustände (/37/) zunächst umgangen. Aus den in /37/ angegebenen Daten ergibt sich, daß der Beitrag des Oberflächenzustandes bei $\bar{\Gamma}$ zur Dichte Δn insgesamt lediglich ca. 0.02 Elektronen pro Elementarzelle Ω ausmacht. Damit ist er nach allen hier durchgeführten Rechnungen um den Faktor 10 bis 15 kleiner als der Beitrag der Volumenzustände. Andererseits liefert eine grobe Abschätzung für die mit diesem Zustand verbundene Erhöhung der Oberflächenbarriere 0.20 Ry, also 2/3 des gesamten Effektes (vgl. Abschnitt 4.1)! Der hohe Wert beruht auf dem langsamen Abklingen dieses Oberflächenzustandes im kristallinen Halbraum und folgt

aus der Annahme, daß dort seine Ladung allein durch eine entsprechende Exponentialfunktion darstellbar sei und durch eine homogen verteilte Hintergrundladung kompensiert werde. Obwohl diese Abschätzung offenbar gänzlich unrealistisch ist, so zeigt sie doch in alarmierender Weise, daß auch die Umverteilung kleiner Ladungsmengen große Effekte auf die potentielle Energie haben kann.

Die geschilderten Vereinfachungen beeinträchtigen sicherlich die Ergebnisse des Selbstkonsistenzverfahrens. Sie sind jedoch meines Erachtens nicht entscheidend für den verfahrenstechnischen Erfolg solcher Rechnungen und sind nicht die Ursache für das in Abschnitt 5.2 beschriebene Mißlingen entsprechender Versuche.

Einmaliger Rechenaufwand	(CP - sec)
Ansatzfunktionen im Kristall	24.000
Matrixelemente dieser	
Ansatzfunktionen zu V^∞	23.000
Potentielle Energie (Hilfsgrößen)	1.100
Summe	48.600

Rechenaufwand pro Zyklus	(CP - sec)
Ansatzfunktionen in Außenraum	750
Matrixelemente aller	
Ansatzfunktionen zu ΔV	9.000
Optimierung Halbraumzustände	1.500
Elektronendichte	5.650
Potentielle Energie	250
Summe	17.150

Tab. 5.1

Rechenzeitbedarf für 64 $\mathbf{k}$ -Punkte in Ω_0^* (20 inäquivalente $\mathbf{k}$ -Punkte in $1/12 \Omega_0^*$)

Eine deutliche Schranke für selbstkonsistente Rechnungen liegt schließlich in dem hohem Rechenaufwand. Bei der gegenwärtig verfügbaren Maschinenkapazität sind von den in 3.3.2 diskutierten Punktnetzen für die Summation der Volumenzustände nur die durch $N=2$ und $N=4$ gekennzeichneten anwendbar. Da ersteres zu grob ist (lediglich 8 Punkte in Ω_0^*), um realistische Ergebnisse erwarten zu lassen, werden die Rechnungen fast ausschließlich mit dem Netz zu $N=4$ durchgeführt. Eine Übersicht über die dabei benötigte Rechenzeit gibt Tab. 5.1, welche sich auf den Zentralprozessor einer Anlage vom Typ Cyber 990 bezieht.

Der Zeitbedarf pro Zyklus gilt für die Standardrechnung, bei welcher im Außenraum 2 und im kristallinen Halbraum 6 Schichten berechnet werden. Die Beschränkung auf 2 Schichten im kristallinen Halbraum würde eine Einsparung von etwa 1000 sec erbringen. Insgesamt werden 120 Volumenzustände bearbeitet, die 622 Ansatzfunktionen im Kristall und 2555 Ansatzfunktionen im Außenraum enthalten. Die Abwicklung aller Rechnungen zu einem Zyklus erfordert etwa 12–14 Kalendertage. Bei Verwendung des Punktnetzes mit $N=2$ ist der Gesamtaufwand um den Faktor 5 kleiner.

5.2 Einfaches Modell der Oberflächenbarriere

Probleme mit der Elektronenverteilung

Als Startwert für den Verlauf der potentiellen Energie im Oberflächenbereich wähle ich eine einfache analytische Form des Übergangs von der potentiellen Energie des Kristalls zum Vakuumniveau:

$$(5.1) \quad \Delta V(z) = V(z) = V_s + (V_{\text{vac}} - V_s) \tanh \frac{1}{L} (z_s - z) \quad z \leq z_s$$

$$(5.2) \quad \Delta V(z) = \frac{2}{1 + e^{\lambda(z - z_s)}} (V_s - V_s^{\text{Chod}}) \quad z > z_s$$

Das Vakuumniveau V_{vac} , der Wert $V_s = V(z_s)$ an der Oberfläche und die Abschirmlänge L werden als freie Parameter betrachtet. $V_s^{\text{Chod}} = -1.0566$ Ry ist der Mittelwert der von Chodorov berechneten potentiellen Energie über die (111)-Oberfläche. Die Größe λ (eine inverse Abschirmlänge) wird so bestimmt, daß der planare Fourierkoeffizient zu $\bar{G} = 0$ der gesamten potentiellen Energie V an der Oberfläche stetig differenzierbar ist; die übrigen Fourierkoeffizienten sind im allgemeinen unstetig. Funktionen des Typs (5.1)–(5.2) wurden bereits in anderen Arbeiten zur Modellierung der Oberfläche benutzt, die mit der Exponentialfunktion gebildete Form z.B. bei LEED-Rechnungen (/27, S. 253/) und die tanh-Form in /33/ und /37/. Der dadurch bestimmte Verlauf der potentiellen Energie ist in Abb 5.1 für zwei Parametersätze dargestellt.

Tab. 5.2 zeigt einige Kenngrößen von Elektronenverteilungen, die für eine Oberflächenbarriere des Typs (5.1)–(5.2) berechnet wurden. An Stelle des Parameters V_{vac} ist die zugehörige Austrittsarbeit Φ (siehe Gl. (4.9)) angegeben. Die mit B_1 bis B_{11} bezeichneten Rechnungen berücksichtigen im kristallinen Halbraum 6 Schichten, von denen lediglich die ersten 3 aufgeführt sind. Eine Ausnahme bildet die Spalte "Δn gesamt", welche den Elektronenüberschuß des gesamten Rechenbereiches angibt. Die Verhältnisse in den Schichten 4 bis 6 hängen nur wenig von der Form der Oberflächenbarriere ab und sind für die Rechnung B_7 aus Tab 5.3 ersichtlich. Das auffälligste Ergebnis der Rechnungen ist die meist ziemlich falsche Elektronenverteilung. Dies wird besonders deutlich in der Verletzung der globalen Ladungsneutralität, die sich in kleinen Defiziten (0.028 Elektronen pro Elementarsäule Ω in Rechnung B_1) bzw. in Überschüssen von bis zu 8.488 Elektronen (Rechnung B_5) ausdrückt. Berücksichtigt man die

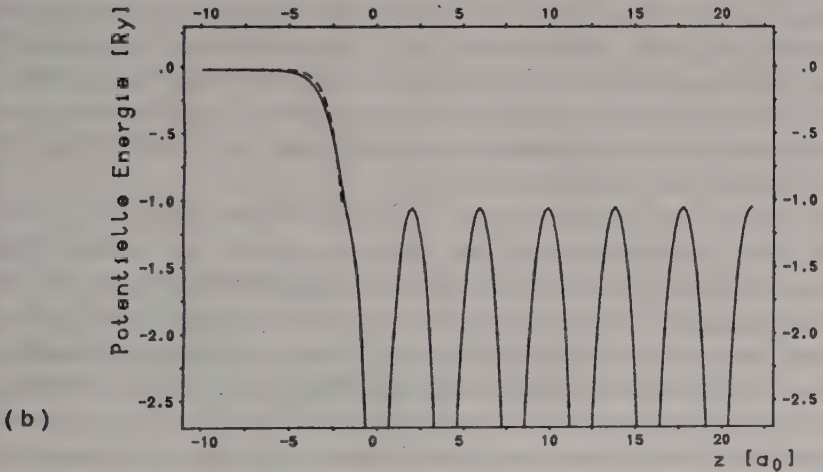
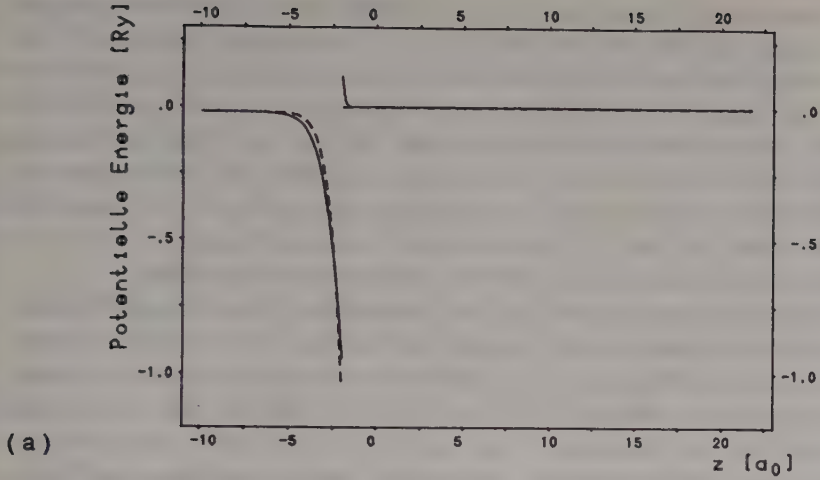


Abb. 5.1

(a) oberflächenbedingte potentielle Energie ΔV ; (b) planarer Mittelwert der potentiellen Energie $V = \Theta(z - z_s) V^{\text{Chod}} + \Delta V$ für die Rechnungen B_1 (---) und B_7 (—)

Die Sprungstelle in (a) markiert die Position der Oberfläche. Der Mittelwert von V^{Chod} über die dreidimensionale Elementarzelle ist -2.589 Ry.

aus anderen Rechnungen bekannte starke Abschirmwirkung des Elektronengases, so ist zu erwarten, daß bei Metallen sogar die einzelnen Schichten für sich genommen nahezu elektrostatisch neutral sind, wenn man noch den Außenraum mit der ersten Schicht zusammenfaßt. Die Rechnungen ergeben jedoch für die erste Schicht einen Mangel zwischen 0.498 (B_7) und 1.417 (B_8) Elektronen pro Atom und für die Schichten 2 bis 6 einen Überschuß, der typischerweise 0.6, 0.35, 0.2, 0.2 und 0.1 Elektronen pro Atom beträgt (ohne B_5). Die genannten Zahlen sind mit den 11 Elektronen pro Atom zu vergleichen, welche bei Bestimmung der Oberflächen – Elektronendichte berücksichtigt werden.

Warum kann überhaupt eine von Null verschiedene Gesamtladung auftreten? Dies ist eine Eigentümlichkeit des Halbraummodells, die bereits in der Aufspaltung der Neutralitätsbedingung (2.139) in zwei Gleichungen zum Ausdruck kommt. Bei Rechnungen zum Modell des unbeschränkten Kristalls oder zum Schichtmodell wird die Ladungsbilanz sehr einfach – nämlich durch die Wahl einer entsprechenden Fermienergie – ausgeglichen. Beim Halbraummodell wird durch eben diese Wahl der Fermienergie die Bilanz lediglich für den asymptotischen Bereich tief im Kristall erfüllt; dies betrifft "fast" das gesamte System und entspricht der rechten Gleichung in (2.139). Ladungsneutralität unter Einschuß des Oberflächenbereichs (linke Gleichung in (2.139)) wird jedoch erst erreicht, wenn zusätzlich zur richtigen Fermienergie korrekte Werte für die Matrizen $\mathbf{A}$ der Reflexionskoeffizienten (allgemeiner: ein richtiger Verlauf der Wellenfunktionen im Oberflächenbereich) verwendet werden.

Die Verletzung der Ladungsneutralität ist demnach Ausdruck (noch) vorhandener Mängel der Wellenfunktionen bzw. der potentiellen Energie; sie hindert jedoch für sich genommen nicht die Durchführung selbstkonsistenter Rechnungen, da ihre Auswirkung auf den Folgezyklus leicht umgangen werden kann. Es genügt, bei der Berechnung des Coulombanteils in der oberflächenbedingten potentiellen Energie eine zusätzliche Schicht im kristallinen Halbraum anzunehmen, in welcher die Bilanz ausgeglichen wird. Dadurch wird in den Gl. (4.87) – (4.88) der zum totalen Elektronenüberschuß proportionale Beitrag kompensiert, was unmittelbar daran sichtbar wird, daß der planare Fourierkoeffizient der Coulombenergie zu $\bar{G}=0$ am kristallseitigen Rand des Rechenbereiches die Ableitung Null hat.

Das eigentliche Problem bei der Elektronenverteilung liegt demnach nicht in der globalen Bilanz, sondern in der weiträumigen Elektronenverschiebung; weiträumig meint hier Entfernungen von der Größenordnung des Netzebenenabstandes in Richtung der Oberflächennormalen. Kleine Abweichungen von der "richtigen" potentiellen Energie führen zur Verschiebung (kleiner) Ladungsmengen über weite

Tab. 5.2

Elektronenbilanz und Energiesprünge
zu den Oberflächenbarrieren nach Gl. (5.1)-(5.2)

Ken- nung	Parameter		Δn gesamt	Δn außen	Schicht 1		Schicht 2		Schicht 3	
	Φ [eV]	$1/L$	V_s		Δn	ΔV	Δn	ΔV	Δn	ΔV
B ₁	4.94	1.0	-1.0566	-.027	.240	-1.640	-.444	.623	.026	.009
B ₂	4.94	1.2	-1.0566	.781	.231	-.880	-.358	.614	.014	.018
B ₃	4.94	0.8	-1.0566	.473	.273	-1.461	-.442	.748	.098	.009
B ₄	5.04	1.0	-1.0566	.162	.232	-1.554	-.482	.660	.040	.019
B ₅	4.84	1.0	-1.0566	8.488	.392	+5.491	+6.89	1.203	.109	.061
B ₆	4.94	1.0	-.9419	.404	.222	-1.248	-.442	.626	.012	.015
B ₇	4.94	0.8	-.9419	.925	.261	-.759	-.319	.591	.021	.015
B ₈	4.94	0.7	-.9419	-.011	.256	-1.673	-.451	.611	.034	.021
B ₉	5.04	0.8	-.9419	.834	.253	-.819	-.334	.581	.019	.016
B ₁₀	4.94	0.8	-.9000	.660	.249	-1.086	-.404	.677	.014	.017
B ₁₁	4.94	0.8	-.8500	.564	.223	-1.139	-.476	.536	.016	.016

Δn : Mangel bzw. Überschuß an Elektronen bezogen auf angegebenes Teil von Ω

ΔV : Sprung der potentiellen Energie bei Durchgang durch angegebene Schicht [Ry]
Beitrag nach Gleichung (4.91)

Entfernungen, was wiederum große elektrostatische Potentiale zur Folge hat. Dieser Effekt dürfte die wesentliche Ursache für die in Tab. 5.2 zum Ausdruck kommenden Abweichungen von der Neutralität der Einzelschichten sein. Die zum Teil recht großen Fehler (insbesondere Rechnung B_5 mit einem Überschuß von ca. 5 Elektronen in der ersten Schicht) führen auf die Frage, ob es eine obere Schranke für diese Abweichungen gibt? Für das hier angewandte Verfahren lautet die Antwort leider Nein. Der Ansatz (3.4) für die Volumenzustände garantiert zwar für jede Wahl der Entwicklungskoeffizienten das richtige Verhalten der Elektronendichte im asymptotischen Bereich; da aber andererseits keine Schranke für diese Koeffizienten im Verfahren enthalten ist, können im Oberflächenbereich beliebige Fehler der Elektronenverteilung auftreten; insbesondere kann die oberflächenbedingte "Änderung" der Elektronendichte rechnerisch größer sein als die Elektronendichte selbst.

	Cu(111)	Ni(001) nach /13/	
	nicht sk [B ₇]	nicht sk	sk
Schicht 1 (+ Außenraum)	-.498	-1.18	0.03
Schicht 2	+.591	+0.73	-0.04
Schicht 3	+.349	+0.89	0.01
Schicht 4	+.168		
Schicht 5	+.189		
Schicht 6	+.126		

Tab. 5.3

Vergleich der Elektronenbilanzen für selbstkonsistente (sk) und nicht selbstkonsistente (nicht sk) Rechnungen: Mangel bzw. Überschuß an Elektronen pro Atom und Schicht. Insgesamt werden 10 Elektronen pro Ni-Atom und 11 Elektronen pro Cu-Atom berücksichtigt.

Probleme mit weiträumigen Elektronenverschiebungen treten auch bei Rechnungen im Schichtmodell auf. So wird etwa für nicht selbstkonsistente LCAO-Rechnungen ein Überschuß von 1.5 Elektronen/Atom für die Oberflächenschicht (Fe (001), /102/) oder auch ein Defizit von 1.2 Elektronen/Atom (Ni (001), /13/) berichtet. Die letztgenannte Untersuchung weist nach, daß solche Fehler im Verlauf eines Selbstkonsistenzverfahrens behoben werden können. Zur Illustration ist in Tab. 5.3 die Elektronenbilanz für ein System von 5 Schichten von Nickelatomen angegeben (nach Tab. 2 in /13/), welches symmetrisch zur zentralen Schicht ist. Dieser ist die Bilanz zur Rechnung B_7 gegenübergestellt, die das hinsichtlich der Elektronenverteilung beste Resultat unter den Rechnungen B_1 bis B_{11} liefert; sie ist etwas besser als die nicht selbstkonsistente Rechnung für Ni(001).

Um Selbstkonsistenz zu erreichen, müssen demnach die Auswirkungen der fehlerhaften Elektronenverteilung in geeigneter Weise beschränkt bzw. kompensiert werden. Hinsichtlich der langreichweitigen (d.h. schichtübergreifenden) Beiträge in der potentiellen Energie kann man sich dabei auf die Darstellung (4.87)–(4.88) des entsprechenden Beitrags in dem planaren Fourierkoeffizienten der oberflächenbedingten Coulombenergie zu $\vec{G}=0$ stützen. Diese erlaubt für jede Schicht einen unmittelbaren Zugriff auf die vom jeweiligen Ladungsüberschuß abhängigen linearen Beiträge, sowie auf die beim Durchgang durch die Schicht auftretenden Sprünge in der potentiellen Energie (" ΔV " in Tab. 5.2). Abbildung 5.2 zeigt die Veränderung im Verlauf der potentiellen Energie, wenn die entsprechenden Terme bei allen Schichten mit Ausnahme der ersten vollständig unterdrückt werden. In der ersten Schicht wird das tatsächlich berechnete Elektronendefizit willkürlich durch die mit -1 multiplizierte Zahl der Elektronen im Außenraum ersetzt. Man erkennt, daß der zunächst grob falsche Verlauf der potentiellen Energie deutlich verbessert wird. Nach wie vor wirken sich aber Fehler der Elektronenverteilung innerhalb einer bestimmten Schicht in vollen Umfang auf die daraus berechnete potentielle Energie in der gleichen Schicht aus.

Die Rechnungen B_1 bis B_{11} zeigen im allgemeinen eine stetige Abhängigkeit aller Ergebnisse von den Parametern der Oberflächenbarriere, d.h. kleine Veränderungen an dieser Barriere zeitigen auch kleine Wirkungen. Eine Ausnahme bildet die Rechnung B_5 , bei welcher die geringfügige Verminderung der Austrittsarbeit von 4.94 eV auf 4.84 eV (beide Werte können durch experimentelle Ergebnisse gestützt werden!) zu einer drastischen Verschlechterung der Elektronenverteilung führt. Die weitere Absenkung der Austrittsarbeit auf 4.74 eV liefert ein ähnlich

ungünstiges Ergebnis. Bemerkenswert ist noch, daß in beiden Fällen die Güte der Wellenfunktionen ähnliche Werte hat wie bei den übrigen Rechnungen dieser Gruppe. Es handelt sich demnach bei der Rechnung B_5 nicht um einen vereinzelt Ausreißer, sondern um den Übergang zu einer "verbotenen Zone" im Raum der möglichen potentiellen Energien. In jedem Fall aber kann das unvermutete Auftreten solcher "Unstetigkeiten" selbstkonsistente Rechnungen sehr erschweren oder auch unmöglich machen.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß durch die konkrete Wahl der Oberflächenbarriere nur die Verhältnisse in der ersten Schicht wesentlich beeinflußt werden (mit der Ausnahme B_5). Es verbleibt ein deutlicher Fehler in der Elektronenverteilung, der im günstigsten Fall zu einem Defizit bzw. Überschuß von etwa 0.5 Elektronen in den beiden äußeren Schichten des Kristalls führt. Dieser Fehler läßt sich offenbar nur durch eine entsprechende Veränderung der potentiellen Energie in der Umgebung der ersten Atomkerne weiter verringern.

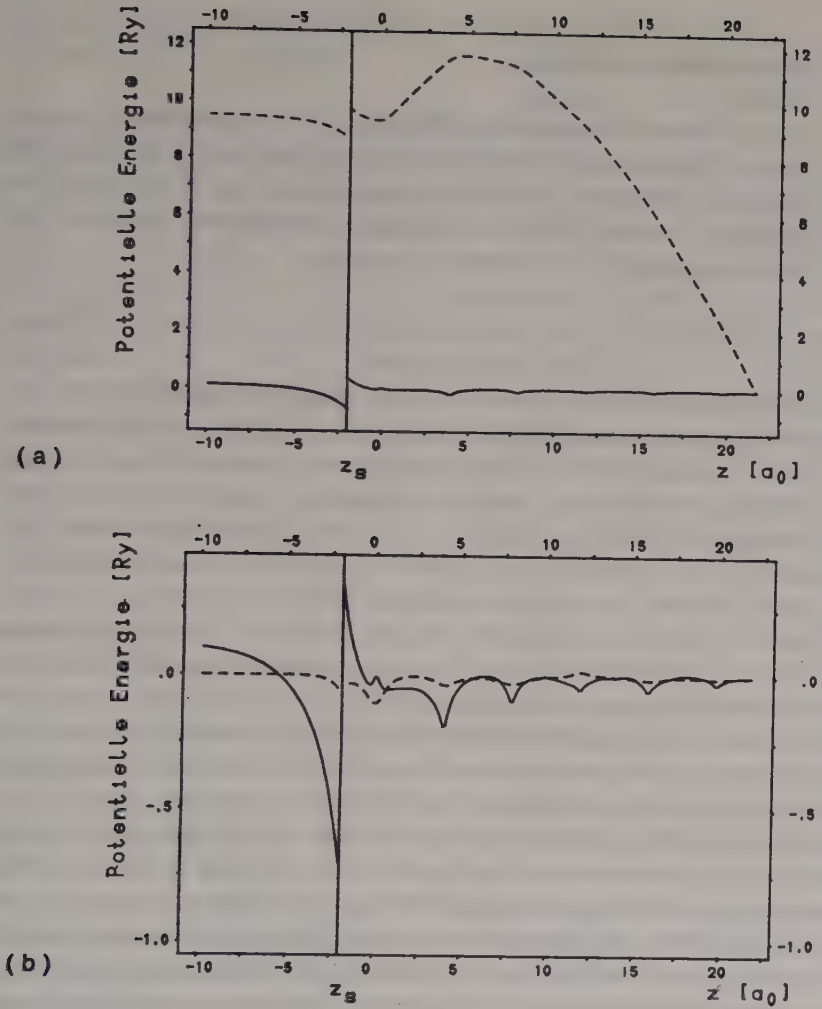


Abb. 5.2

Korrektur der oberflächenbedingten potentiellen Energie zur Ladungsverteilung nach Rechnung B_7 (vgl. Seite 123)

(a) planarer Mittelwert: unkorrigiert (---), korrigiert (—). In (b) wird der korrigierte planare Mittelwert (—) mit dem Realteil des nächsten planaren Fourierkoeffizienten ($\bar{G} = \bar{b}_1$) verglichen (---).

5.3 Selbstkonsistenzverfahren

Für die Durchführung selbstkonsistenter Rechnungen ist es erforderlich, anzugeben, wie die Eingabedaten für den Zyklus mit der Nummer $n+1$ zu bestimmen sind, wenn die Ergebnisse für die vorausgegangenen Zyklen vorliegen. Die Standardmethode besteht darin, die potentiellen Energien (hier genügt es, nur den oberflächenbedingten Anteil zu betrachten) gemäß

$$(5.3) \quad \Delta V_{n+1}^e = \alpha \Delta V_n^a + (1-\alpha) \Delta V_n^e$$

zu mischen. Darin steht der Index "e" für die Eingabedaten und der Index "a" für die Ausgabedaten; die Größe ΔV_n^a bezeichnet die aus der Ladungsverteilung des n -ten Zyklus berechnete oberflächenbedingte potentielle Energie. Wegen der starken Rückkopplung wird im allgemeinen nicht angestrebt, den Zumischungsfaktor α in der Nähe von $\alpha=1$ zu wählen. Typischerweise wird zunächst nur ein kleiner Prozentsatz der neuen potentiellen Energie zugemischt und dieser allenfalls für die letzten Iterationen erhöht (Beispiele: $\alpha=0.10-0.40/33$; $\alpha \leq 0.10/18$; $\alpha=0.10-0.60/16$). Die Selbstkonsistenz gilt als erreicht, wenn der Abstand zwischen den Eingabe- und den Ausgabewerten der potentiellen Energie eine vorgegebene Schranke unterschreitet. Als Beispiel sei die nach der LCAO-Methode durchgeführte Rechnung für Cu(100) genannt (/14/): Nach 68 Zyklen mit konstanter Zumischung von $\alpha=0.05$ sinkt die maximale Änderung des planaren Mittelwertes der potentiellen Energie unter 50 meV.

Tabelle 5.4 zeigt Ergebnisse für den Versuch einer selbstkonsistenten Rechnung nach dem Standardverfahren. Ausgehend von der Rechnung B_1 (der vermutlich besser geeignete Startwert B_7 stand zum fraglichen Zeitpunkt noch nicht zur Verfügung) werden zwei Zyklen mit dem konstanten Zumischungsfaktor $\alpha=0.1$ gerechnet. Leider verschlechtern sich dabei rasch nahezu alle Kenngrößen; insbesondere im dritten Zyklus sind die Fehler der Elektronenverteilung so groß, daß die Fortführung der Rechnung nicht mehr sinnvoll ist.

Im Anschluß an diese Rechnung habe ich eine Reihe weiterer Versuche unternommen, die jedoch ebenfalls nach 2 bis 3 Zyklen wegen offenbar unsinniger Resultate abgebrochen werden mußten. Diese Versuche beziehen sich zum einen auf die Methode zur Berechnung der potentiellen Energie und zum anderen auf die Zumischungstechnik beim Selbstkonsistenzverfahren. Hinsichtlich der

Zyklus	ϕ in eV		Fehler von ψ		Δn gesamt
	ϕ^a	ϕ^b	Mittelwert Funktional	%	
1 (B_1)	4.94	4.75	.012	8.4	-0.027
2	4.92	7.08	.211	43.1	2.732
3	5.14	26.53	.431	103.0	21.458

Zyklus	Elektronenüberschuß Δn				
	außen	Schicht 1	Schicht 2	Schicht 3	Schicht 4
1 (B_1)	0.240	-1.640	0.623	0.280	0.170
2	0.253	-1.707	1.391	1.017	1.070
3	0.469	13.348	5.894	1.237	-0.355

Tab. 5.4

Ergebnisse für einen Selbstkonsistenzversuch nach der Standardmethode

potentiellen Energie wurde z.B. getestet, ob auf die in Abschnitt 5.2 beschriebene Manipulation am Coulombanteil verzichtet werden kann, wenn man zunächst sehr kleine Zumischungsfaktoren ($\alpha=0.001$) in Kauf nimmt. Weitere Versuche bestanden darin, das Vakuumniveau willkürlich festzuhalten, sowie darin, im kristallinen Halbraum zunächst nur die Variation der potentiellen Energie in der ersten Schicht zu berücksichtigen. Schließlich wurde eine Methode für die Wahl des Mischungsfaktors angewendet, die bei einer Rechnung zum unbeschränkten Kupferkristall erfolgreich war (/103/). Dabei werden zunächst für jeden Zyklus zwei Rechnungen mit willkürlichem Mischungsfaktor durchgeführt. Der tatsächlich benutzte Wert wird durch Interpolation der Ergebnisse für eine geeignet gewählte Kontrollgröße erhalten, wobei gefordert wird, daß für diese im jeweiligen Zyklus der Eingabe- gleich dem Ausgabewert wird. Da es mir in keinem Fall gelang, eine nennenswerte Verbesserung gegenüber den Startwerten B_1 bis B_{11} zu erzielen, sowie wegen der bereits weit fortgeschrittenen Zeit, habe ich die Untersuchung des Selbstkonsistenzproblems abgebrochen.

Warum wird die angestrebte Selbstkonsistenz nicht erreicht? Aus den vorliegenden Ergebnissen kann ich noch keinen eindeutigen Schluß ziehen, wohl aber einige Vermutungen anstellen:

Verbesserung des Selbstkonsistenzverfahrens

Die einfachste Annahme geht dahin, daß das hier angewandte Verfahren an sich in Ordnung sei und daß lediglich die selbstkonsistenten Rechnungen in verbesserter Weise durchgeführt werden müßten. Dies bedeutet zunächst, in den Startwert für die potentielle Energie nicht nur die Oberflächenbarriere, sondern auch eine Näherung für den Verlauf in der unmittelbaren Umgebung der obersten Atomkerne aufzunehmen. Darüberhinaus besteht die Möglichkeit, das Zumischungsverfahren zu verfeinern. So wird z.B. in /16, Anhang/ eine Methode beschrieben, bei welcher höhere planare Fourierkoeffizienten schneller zugemischt werden als solche zu kleinem reziprokem Gittervektor. Schließlich besteht vielleicht auch die Chance, die Selbstkonsistenz durch Hinzunahme der bislang vernachlässigten Oberflächenzustände und durch Verwendung einer selbstkonsistenten potentiellen Energie zum unbeschränkten Kristall zu erreichen (vgl. Abschnitt 5.1).

Flexibilität der Wellenfunktionen

Die in Tab. 5.4 zu beobachtende rapide Verschlechterung der Qualität der Wellenfunktionen mit zunehmender Veränderung der potentiellen Energie unterstreicht die im Abschnitt 3.1.1 geäußerten Zweifel an der ausreichenden Flexibilität des Ansatzes (3.4)–(3.5) im kristallinen Halbraum. Zusätzlich zu den dort genannten Gründen sei erwähnt, daß die Ansatzfunktionen im Kristall sich von Schicht zu Schicht in einer vorab festgelegten Weise (gemäß der verallgemeinerten Blochbedingung) ändern. Demgegenüber können bei den Rechnungen nach dem Schichtmodell die Entwicklungskoeffizienten für jede Einzelschicht getrennt bestimmt werden, was zu einer höheren Flexibilität der Wellenfunktionen führt. Der gleiche Effekt ließe sich bei dem hier angewandten Verfahren erreichen, wenn neben der Oberfläche weitere Anpaßebenen – etwa eine Ebene zwischen der ersten und der zweiten Schicht – eingeführt würde. Dies führt zwar zu zusätzlichen Integralen über die Anpaßebenen im Funktional K , erlaubt aber, die bisher bereits verwendeten Ansatzfunktionen im Oberflächenbereich mit einem anderen Entwicklungskoeffizienten zu versehen als im asymptotischen Bereich. Eine andere Möglichkeit zur Erhöhung der Flexibilität besteht in der

Hinzunahme weiterer Ansatzfunktionen, die nach Konstruktion auf den Oberflächenbereich beschränkt sind.

Abklingverhalten der Friedel-Terme

Eine weitere Kritik bezieht sich auf das Abklingverhalten der einzelnen Beiträge in der Elektronendichte, welches hier durch die Friedel-Faktoren (Gl. (3.93)) beschrieben wird. Zunächst fehlt noch eine Untersuchung des Verhaltens dieser Faktoren in der Nähe der Ausnahmepunkte der reellen Bandstruktur. Dort treten sehr langsam abklingende verallgemeinerte Blochfunktionen bzw. propagierende Funktionen mit kleinem Strom auf, wodurch möglicherweise für diese Bereiche des k -Raums eine zu schwach abfallende Elektronendichte berechnet wird; dies könnte es zum Beispiel erforderlich machen, die Formel (3.93) auf komplexe Ausbreitungsvektoren zu erweitern, um den Abfall der Beiträge der verallgemeinerten Blochfunktionen zu beschleunigen.

Insbesondere aber ist zu beachten, daß die Verwendung eines allein z -abhängigen Abklingfaktors sich an dem Verhalten nahezu freier Elektronen orientiert. Für diese können die Friedel-Oszillationen durch die Näherung (3.93) beschrieben werden, wie eine Testrechnung im Rahmen des Geleemodells zeigt (die Oberfläche wurde durch eine endliche Potentialstufe modelliert). Demnach sollte das hier angewandte Verfahren Metalle wie Natrium oder Aluminium beschreiben können. Für die fester gebundenen d -Elektronen der Übergangsmetalle ist dagegen möglicherweise ein anderes Vorgehen erforderlich. Ein Indiz für diese Vermutung sehe ich darin, daß in nahezu allen Rechnungen der durch die Radialfunktionen beschriebene Beitrag zum Elektronenüberschuß deutlich (um den Faktor 2 bis 3) größer ist, als der Beitrag der Fourierreihe; ein Beispiel zeigt Abb. 5.3. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß die Radialfunktionen auf die APW-Kugeln beschränkt sind, die ihrerseits nur 40% des Kristalls erfüllen. Eine genauere Bestimmung des Abklingverhaltens könnte durch Berücksichtigung der k -Abhängigkeit der Entwicklungskoeffizienten in den MAPW-Funktionen (Gl. (3.15)) erfolgen.

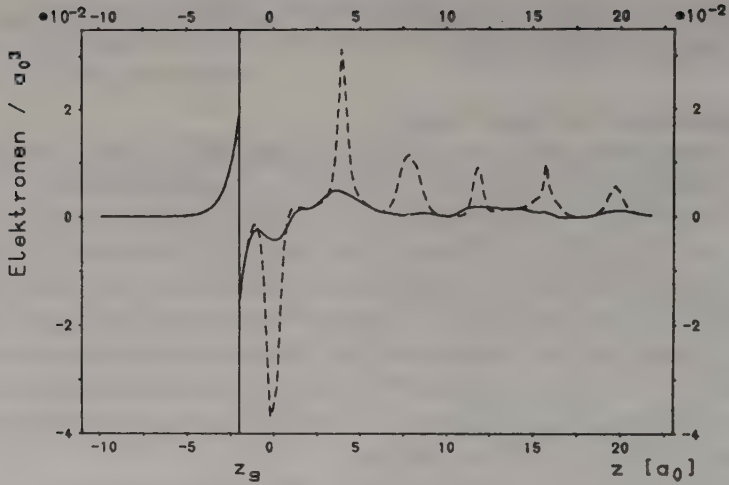


Abb. 5.3

(- - -) planarer Mittelwert der Oberflächen - Elektronendichte nach Rechnung B_7 ;
 (—) darin enthaltener Beitrag der planaren Fourierreihe (siehe Gl. (3.86) für die Oberflächen - Elektronendichte)

Vergleichswerte: Der planare Mittelwert der Elektronendichte über eine (111)-Fläche im kompakten Material beträgt $0.036 \text{ Elektronen} / a_0^3$. Das räumliche Mittel der Elektronendichte im kompakten Material ist $0.364 \text{ Elektronen} / a_0^3$ (alle 29 Elektronen pro Atom) bzw. $0.138 \text{ Elektronen} / a_0^3$ (die 11 äußeren Elektronen).

Anhang A.1 Koordinatensysteme und Basisvektoren zur (111)-Oberfläche eines kubisch flächenzentrierten Kristalls

Ein oberflächenangepaßtes Koordinatensystem ist gegeben durch die Spaltenvektoren:

$$(\bar{e}_1, \bar{e}_2, \bar{e}_3) = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -\sqrt{3}N\sqrt{2} & 1N\sqrt{2} & 1 \\ 0 & -\sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{3}N\sqrt{2} & 1N\sqrt{2} & 1 \end{pmatrix},$$

die auf das konventionelle Koordinatensystem bei kubischen Kristallen bezogen sind. Die oberflächenangepaßten Basisvektoren des direkten sowie des reziproken Gitters werden bzgl. $(\bar{e}_1, \bar{e}_2, \bar{e}_3)$ durch die Spalten:

$$(\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3) = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{2} & -1N\sqrt{2} & 1N\sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{3}N\sqrt{2} & -1N\sqrt{6} \\ 0 & 0 & 2N\sqrt{3} \end{pmatrix},$$

$$(\bar{b}_1, \bar{b}_2, \bar{b}_3) = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} \sqrt{2} & 0 & 0 \\ \sqrt{2}N\sqrt{3} & \sqrt{8}N\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} \end{pmatrix},$$

dargestellt. Dabei gilt:

$$\bar{a}_{3\parallel} = \frac{1}{3} \bar{a}_1 - \frac{1}{3} \bar{a}_2$$

Anhang A.2 Kugelflächenfunktionen

Im folgenden werden die hier benutzte Definition der reellwertigen Kugelflächenfunktionen sowie einige ihrer Eigenschaften zusammengestellt. Die Darstellung ist in Übereinstimmung mit den Nachschlagewerke /81/ und /104/. Unterschiede zu anderen Autoren können insbesondere daher rühren, daß diese den Faktor $(-1)^m$ bei den zugeordneten Legendre Funktionen weglassen.

1. Legendre Polynome $(x \in \mathbb{R}, \ell \in \mathbb{N}_0)$

$$(A.2.1) \quad P_\ell(x) := \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dx^\ell} (x^2 - 1)^\ell$$

$$(A.2.2) \quad P_\ell(x) = \sum_{n=0}^{[\ell/2]} p_{\ell,n} x^{\ell-2n}$$

$$(A.2.3) \quad p_{\ell,n} := \frac{(-1)^n}{2^\ell} \binom{\ell}{n} \binom{2\ell-2n}{\ell}$$

2. Zugeordnete Legendre Funktionen

$$(|x| \leq 1; \ell \in \mathbb{N}_0; m \in \{-\ell, -\ell+1, \dots, \ell\})$$

$$(A.2.4) \quad P_\ell^m(x) := (-1)^m (1-x^2)^{m/2} P_\ell(x)$$

$$(A.2.5) \quad P_\ell^{-m}(x) := (-1)^m \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} P_\ell^m(x)$$

$$(A.2.6) \quad P_\ell^m(-x) = (-1)^{\ell-m} P_\ell^m(x)$$

$$(A.2.7) \quad \int_{-1}^1 P_\ell^m(x) P_{\ell'}^m(x) dx = \frac{2}{2\ell+1} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \delta_{\ell,\ell'} \delta_{m,m'}$$

3. reellwertige Kugelflächenfunktionen

($\theta \in (0, \pi)$; $\varphi \in (-\pi, \pi)$; $\ell \in \mathbb{N}_0$; $\nu \in \{1, 2, \dots, 2\ell + 1\}$; $m = [\nu/2]$)

$$(A.2.8) \quad Y_{\ell, \nu}(\theta, \varphi) := \sqrt{N_{\ell, m}} P_{\ell}^m(\cos \theta) \operatorname{trig}_{\nu}(\varphi)$$

$$(A.2.9) \quad \operatorname{trig}_{\nu}(\varphi) := \begin{cases} \cos m\varphi & \nu = 2m + 1 \\ \sin m\varphi & \nu = 2m \end{cases}$$

$$(A.2.10) \quad N_{\ell, m} := \frac{2}{1 + \delta_{m,0}} \frac{2\ell + 1}{4\pi} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}$$

$$(A.2.11) \quad \int_{4\pi} Y_{\ell, \nu}(\mathbf{r}^0) Y_{\ell', \nu'}(\mathbf{r}^0) d^2\mathbf{r} = \delta_{\ell, \ell'} \delta_{\nu, \nu'}$$

$$(A.2.12) \quad P_{\ell}(\mathbf{r}^0 \cdot \mathbf{r}^0) = \frac{4\pi}{2\ell + 1} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} Y_{\ell, \nu}(\mathbf{r}^0) Y_{\ell, \nu}(\mathbf{r}^0)$$

Bei Vorgabe zweier (willkürlich gewählter) orthogonaler Achsen bestimmen die Winkel θ und φ eine Richtung im dreidimensionalen Raum. Das geordnete Paar (θ, φ) wird durch den Einheitsvektor $\mathbf{r}^0$ in dieser Richtung bezeichnet.

Anhang A.3 C_{3v} -symmetrisierte Funktionen

1. Exponentialfunktionen

$$\frac{1}{6} \sum_{S \in C_{3v}} e^{i \bar{G} S^{-1} \bar{r}} = \frac{2}{3} \left\{ \begin{aligned} &\cos a_{11} \cos a_{22} [\cos a_{11} \cos a_{22} + \cos a_{12} \cos a_{21}] - \frac{1}{2} + \\ &+ \sin a_{11} \sin a_{22} [\sin a_{11} \sin a_{22} - \sin a_{12} \sin a_{21}] \end{aligned} \right\}$$

$$\frac{2}{3} i \left\{ \begin{aligned} &\cos a_{11} \sin a_{22} [\cos a_{11} \cos a_{22} - \cos a_{12} \cos a_{21}] - \\ &- \sin a_{11} \cos a_{22} [\sin a_{11} \sin a_{22} + \sin a_{12} \sin a_{21}] \end{aligned} \right\}$$

$$\bar{G} = n_1 \bar{b}_1 + n_2 \bar{b}_2 \quad , \quad \bar{r} = (x, y, 0)$$

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = \frac{\pi}{a} \sqrt{2} \begin{pmatrix} n_1 x & \sqrt{3} n_1 y \\ (n_1 + 2n_2) x & \frac{1}{\sqrt{3}} (n_1 + 2n_2) y \end{pmatrix}$$

2. Kugelflächenfunktionen

$$\frac{1}{6} \sum_{S \in C_{3v}} Y_{\ell, \nu}(S^{-1} r^0) = \begin{cases} Y_{\ell, \nu}(r^0) & \begin{aligned} \nu &= 12n + 1 \\ \nu &= 12n + 6 \end{aligned} \quad n \in \mathbb{N}_0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Die ersten Funktionen lauten:

$$Y_{0,1}(r^0) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$|r| Y_{1,1}(r^0) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} z$$

$$|r|^2 Y_{2,1}(r^0) = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{1}{2} (3z^2 - r^2)$$

$$|r|^3 Y_{3,1}(r^0) = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \frac{1}{2} z (5z^2 - 3r^2)$$

$$|r|^3 Y_{3,6}(r^0) = -\sqrt{\frac{35}{2} \frac{1}{4\pi}} \frac{1}{2} y (3x^2 - y^2)$$

$$|r|^4 Y_{4,1}(r^0) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \frac{3}{8} (35z^4 - 30z^2 r^2 + 3r^4)$$

$$|r|^4 Y_{4,6}(r^0) = -\sqrt{\frac{35}{2} \frac{1}{4\pi}} \frac{3}{2} z y (3x^2 - y^2)$$

Anhang A.4 Coulombenergie beim unbeschränkten Kristall

Die Darstellung dieses Abschnitts orientiert sich an dem in (/87/) beschriebenen Verfahren. Dort sind auch weitere Einzelheiten für Kristalle mit kubischer Symmetrie zu finden.

Zur Auswertung des Integrals (1.4) mit der Elektronendichte (3.84) wähle ich die folgende Zerlegung der Ladungsträgerdichte $n^{\infty, \text{tot}}$:

$$(A.4.1) \quad n^{\infty, \text{tot}}(\mathbf{r}) = \sum_{x=1}^4 n_x^{\infty, \text{tot}}(\mathbf{r})$$

$$(A.4.2) \quad n_1^{\infty, \text{tot}}(\mathbf{r}) = n_0^{\infty} - Z_1 \sum_{\mathbf{R} \in G_3} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

$$(A.4.3) \quad n_2^{\infty, \text{tot}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} \in G_3 - \{0\}} \tilde{n}^{\infty}(\mathbf{G}) e^{i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

$$(A.4.4) \quad n_3^{\infty, \text{tot}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R} \in G_3} \{ \Theta(r_0 - |\mathbf{r} - \mathbf{R}|) n_{0,1}^{\infty}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) Y_{0,1} - Z_2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \}$$

$$(A.4.5) \quad n_4^{\infty, \text{tot}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R} \in G_3} \Theta(r_0 - |\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \sum_{\ell=4}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} n_{\ell,\nu}^{\infty}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) Y_{\ell,\nu}((\mathbf{r} - \mathbf{R})^0)$$

$$(A.4.6) \quad Z = n_0^{\infty} |EZ| + \sqrt{4\pi} \int_0^{r_0} n_{0,1}^{\infty}(r) r^2 dr$$

Die Ladungsneutralität jeder Elementarzelle wird durch Gl. (A.4.6) beschrieben. Um die entsprechende Forderung für die Dichten $n_1^{\infty, \text{tot}}$ und $n_2^{\infty, \text{tot}}$ sicherzustellen, wird die Ladung des Atomkerns in zwei geeignete Teile aufgespalten; mit I^{∞} laut Gl. (A.4.14) gilt für die Kernladungszahl Z :

$$(A.4.7) \quad Z = Z_1 + Z_2, \quad Z_1 = n_0^{\infty} |EZ|, \quad Z_2 = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} I_{0,1}^{\infty}(r_0)$$

Die Berechnung der Coulombenergie zu $n_2^{\infty, \text{tot}}$, $n_3^{\infty, \text{tot}}$ und $n_4^{\infty, \text{tot}}$ bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Bei $n_1^{\infty, \text{tot}}$ ist das auf Ewald (/96/) zurückgehende

Verfahren zu verwenden, welches einen willkürlichen Parameter $\varepsilon > 0$ einführt. Eine für Kristalle mit kubischer Symmetrie geeignete Darstellung dieses Ausdrucks findet sich in /99/. Die Diskussion des Beitrags $n_4^{\infty, \text{tot}}$ wird auf Kristalle mit kubischer Symmetrie ($\ell \geq 4$) beschränkt, da dann die Konvergenz der Gittersumme in dem entstehenden Ausdruck für die potentielle Energie leicht (mit dem Majorantenkriterium) nachgewiesen werden kann.

$$(A.4.8) \quad V^{\infty, \text{Cb}}(r) = \sum_{x=1}^4 V_x^{\infty, \text{Cb}}(r)$$

$$(A.4.9) \quad V_1^{\infty, \text{Cb}}(r) = 8\pi n_0^{\infty} \left\{ - \sum_{G \in G_3 - \{0\}} \frac{e^{-G^2/4\varepsilon^2}}{G^2} e^{i G r} - \frac{|EZ|}{4\pi} \sum_{R \in G_3} \frac{1 - \text{erf}(\varepsilon|r-R|)}{|r-R|} + \frac{1}{4\varepsilon^2} \right\}$$

$$(A.4.10) \quad V_2^{\infty, \text{Cb}}(r) = \sum_{G \in G_3 - \{0\}} \frac{\tilde{n}^{\infty}(G)}{G^2} e^{i G r}$$

$$(A.4.11) \quad V_3^{\infty, \text{Cb}}(r) = \sum_{R \in G_3} \Theta(r_0 - |r-R|) \frac{Z(|r-R|)}{|r-R|}$$

$$(A.4.12) \quad V_4^{\infty, \text{Cb}}(r) = \sum_{\ell=4}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} I_{\ell, \nu}^{\infty}(r_0) \sum_{R \in G_3} [1 - \Theta(r_0 - |r-R|)] \frac{Y_{\ell, \nu}((r-R)^0)}{|r-R|^{\ell+1}} + \sum_{R \in G_3} \Theta(r_0 - |r-R|) \sum_{\ell=4}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} Y_{\ell, \nu}((r-R)^0) \cdot \left\{ \frac{I_{\ell, \nu}^{\infty}(|r-R|)}{|r-R|^{\ell+1}} + |r-R|^{\ell} J_{\ell, \nu}^{\infty}(|r-R|) \right\}$$

$$(A.4.13) \quad Z(r) := -8\pi \int_r^{r_0} n_{0,1}^{\infty}(r') (r'^2 - rr') dr' \quad Y_{0,1}$$

$$(A.4.14) \quad I_{\ell, \nu}^{\infty}(r) := \frac{8\pi}{2\ell+1} \int_0^r n_{\ell, \nu}^{\infty}(r') r'^{\ell+2} dr'$$

$$(A.4.15) \quad J_{\ell, \nu}^{\infty}(r) := \frac{8\pi}{2\ell+1} \frac{r_0}{r} \int n_{\ell, \nu}^{\infty}(r') r'^{1-\ell} dr'$$

Das singuläre Verhalten der Coulombenergie in der Umgebung der Atomkerne wird durch die Terme $V_1^{\infty, \text{Cb}}$ und $V_3^{\infty, \text{Cb}}$ beschrieben. Dagegen sind $V_2^{\infty, \text{Cb}}$ und $V_4^{\infty, \text{Cb}}$ beschränkte Funktionen, wie sich insbesondere aus den Beziehungen (A.4.16) ergibt.

$$(A.4.16) \quad \lim_{r \rightarrow 0} \frac{J_{\ell, \nu}^{\infty}(r)}{r^{\ell+1}} = 0 \quad , \quad \lim_{r \rightarrow 0} r^{\ell} J_{\ell, \nu}^{\infty}(r) = J_{0,1}^{\infty}(0) \delta_{\ell,0} \delta_{\nu,1}$$

$$\ell \in \mathbb{N} \quad , \quad \nu \in \{1, \dots, 2\ell+1\}$$

Der Mittelwert der durch die Gleichungen (A.4.8) – (A.4.15) beschriebenen potentiellen Energie wird allein durch die "effektive Kernladungszahl" $r \mapsto Z(r)$ bestimmt.

$$(A.4.17) \quad \frac{1}{|EZ|} \int V^{\infty, \text{Cb}}(r) d^3r = \frac{4\pi}{|EZ|} \frac{r_0}{0} \int Z(r) r dr$$

Zur Berechnung von Integralen über die potentielle Energie wird eine rasch konvergierende Fourierreihe benötigt, welche die Coulombenergie $V^{\infty, \text{Cb}}$ in dem Gebiet außerhalb der APW-Kugeln darstellt; der Verlauf der Fourierreihe innerhalb der Kugeln ist in diesem Fall beliebig. Da der Beitrag $V_2^{\infty, \text{Cb}}$ eine nach Konstruktion endliche Fourierreihe ist und der Beitrag $V_3^{\infty, \text{Cb}}$ in dem betreffenden Gebiet ohnehin verschwindet, sind noch geeignete Fourierkoeffizienten zu $V_1^{\infty, \text{Cb}}$ und $V_4^{\infty, \text{Cb}}$ zu bestimmen. Ich wähle:

$$(A.4.18) \quad \tilde{V}_1^{\infty, \text{Cb}}(\mathbf{G}) := \frac{1}{|EZ|} \int d^3r e^{-i \mathbf{G} \mathbf{r}} \{ V_1^{\infty, \text{Cb}}(r) -$$

$$- 2n_0^{\infty} |EZ| \sum_{\mathbf{R} \in G_3} \Theta(r_0 - |\mathbf{r} - \mathbf{R}|) (h_{0,1}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}) \}$$

$$(A.4.19) \quad \tilde{V}_4^{\infty, \text{Cb}}(\mathbf{G}) :=$$

$$\frac{1}{|EZ|} \int d^3r e^{-i \mathbf{G} \mathbf{r}} \sum_{\ell=4}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} I_{\ell, \nu}^{\infty}(r_0) \sum_{\mathbf{R} \in G_3} Y_{\ell, \nu}((\mathbf{r} - \mathbf{R})^0) \cdot$$

$$\cdot \{ [1 - \Theta(r_0 - |\mathbf{r} - \mathbf{R}|)] \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|^{\ell+1}} + \Theta(r_0 - |\mathbf{r} - \mathbf{R}|) h_{\ell,1}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \}$$

Die Polynome $h_{\ell, \iota}$ mit $\iota \in \mathbb{N}_0$ gewährleisten eine in den Mittelpunkt reguläre und auf den Oberflächen ι -fach stetig differenzierbare Fortsetzung in die APW-Kugeln.

$$(A.4.20) \quad h_{\ell, \iota}(r) := \sum_{s=0}^{\iota} \gamma_{\ell, \iota, s} r^{\ell+2s} \quad \ell, \iota \in \mathbb{N}_0$$

$$(A.4.21) \quad \left. \frac{d^n}{dr^n} h_{\ell, \iota}(r) \right|_{r_0} = \left. \frac{d^n}{dr^n} r^{-(\ell+1)} \right|_{r_0} \quad n = 0, \dots, \iota$$

Die Koeffizienten $\gamma_{\ell, \iota, s}$ sind aus den $\iota+1$ Bedingungen (A.4.21) zu bestimmen. Mit der bekannten Entwicklung

$$(A.4.22) \quad e^{i \mathbf{G} \mathbf{r}} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} i^{\ell} j_{\ell}(|\mathbf{G}|r) Y_{\ell, \nu}(\mathbf{G}^0) Y_{\ell, \nu}(r^0)$$

lassen sich die Integrale in den Gl. (A.4.18)–(A.4.19) auf eindimensionale Integrale über Besselfunktionen reduzieren, welche aus einschlägigen Tafeln (z.B. /104/) entnommen werden können. Berücksichtigt man noch, daß

$$(A.4.23) \quad \frac{1}{|\mathbf{E}\mathbf{Z}| |\mathbf{E}\mathbf{Z}|} \int d^3\mathbf{r} e^{-i \mathbf{G} \mathbf{r}} V_1^{\infty, \text{Cb}}(r) = -[1 - \delta_{\mathbf{G}, 0}] \frac{8\pi n_0^{\infty}}{G^2}$$

so ergibt sich nach einiger Rechnung für $\iota = 0, 1, 2$:

$$(A.4.24) \quad \tilde{V}_1^{\infty, \text{Cb}}(0) = \frac{4\pi n_0^{\infty} r_0^2}{2\iota + 3}$$

$$(A.4.25) \quad \tilde{V}_1^{\infty, \text{Cb}}(\mathbf{G}) = -8\pi n_0^{\infty} r_0^2 (2\iota + 1)!! \frac{j_{\iota}(|\mathbf{G}|r_0)}{(|\mathbf{G}|r_0)^{\iota+2}} \quad \mathbf{G} \neq 0$$

$$(A.4.26) \quad \tilde{V}_4^{\infty, \text{Cb}}(0) = 0$$

$$(A.4.27) \quad \tilde{V}_4^{\infty, \text{Cb}}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{|\mathbf{E}\mathbf{Z}|} \sum_{\ell=4}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{2\ell+1} i^{-\ell} r_0^{-\ell+2} I_{\ell, \nu}^{\infty}(r_0) \cdot Y_{\ell, \nu}(\mathbf{G}^0) \frac{(2\ell+2\iota+1)!!}{(2\ell-1)!!} \frac{j_{\ell+\iota}(|\mathbf{G}|r_0)}{(|\mathbf{G}|r_0)^{\iota+2}} \quad \mathbf{G} \neq 0$$

Vermutlich gelten diese Formeln für alle $\iota \in \mathbb{N}_0$. Leider ist es mir nicht gelungen, dies in allgemeiner Form nachzuweisen; numerische Rechnungen bestätigen sie jedoch für $\iota = 0$ bis $\iota = 9$.

Anhang A.5 Planare Fourierkoeffizienten zu den Funktionen $\text{sf}_{\ell, \nu}$

Die planaren Fourierkoeffizienten der in Gl. (4.28) definierten Funktionen $\text{sf}_{\ell, \nu}$ sind gegeben durch:

$$(A.5.1) \quad \hat{\text{sf}}_{\ell, \nu}(\bar{\mathbf{G}}, z) = \frac{1}{|\bar{\mathbf{E}}\mathbf{Z}|} \frac{1}{|\bar{\mathbf{E}}\mathbf{Z}|} \sum_{\bar{\mathbf{R}} \in G_2} [1 - \Theta(r_0 - |\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}|)] \frac{Y_{\ell, \nu}((\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}})^0)}{|\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}|^{\ell+1}} e^{-i \bar{\mathbf{G}} \bar{\mathbf{r}}} d^2 \bar{\mathbf{r}}$$

$$\ell \in \mathbb{N}, \quad \nu \in \{1, 2, \dots, 2\ell + 1\}, \quad \bar{\mathbf{G}} \in G_2^*, \quad \mathbf{r} = \bar{\mathbf{r}} + z \bar{\mathbf{e}}_z, \quad z \neq 0$$

Ich betrachte zunächst den Fall $|z| \geq r_0$. Dann können die zu den einzelnen Punkten des Gitters G_2 gehörigen Reihenglieder mit der linearen Substitution $\bar{\mathbf{r}} - \bar{\mathbf{R}} = \bar{\mathbf{r}}$ zu einem Integral über die ganze Ebene aufsummiert werden.

$$(A.5.2) \quad \hat{\text{sf}}_{\ell, \nu}(\bar{\mathbf{G}}, z) = \frac{1}{|\bar{\mathbf{E}}\mathbf{Z}|} \int_{-\infty}^{\infty} |\bar{\mathbf{r}} + z \bar{\mathbf{e}}_z|^{-\ell-1} Y_{\ell, \nu}((\bar{\mathbf{r}} + z \bar{\mathbf{e}}_z)^0) e^{-i \bar{\mathbf{G}} \bar{\mathbf{r}}} d^2 \bar{\mathbf{r}}$$

Dieses Integral soll unter Verwendung von ebenen Polarkoordinaten ausgewertet werden. Dazu wird die Entwicklung (4.14) für die Exponentialfunktion sowie die Definition (A.2.8) der reellwertigen Kugelflächenfunktionen benutzt. Beachtet man noch die Relation (/81, Gl. 9.1.5/)

$$(A.5.3) \quad J_{-n}(x) = (-1)^n J_n(x) \quad n \in \mathbb{Z}, \quad x \in \mathbb{R}$$

für die Besselfunktionen, so liefert die Winkelintegration:

$$(A.5.4) \quad \int_{-\pi}^{\pi} \text{trig}_{\nu}(\varphi) \sum_{n=-\infty}^{\infty} i^{-n} e^{-in(\varphi_{\bar{\mathbf{G}}} - \varphi)} J_n(|\bar{\mathbf{G}}| \bar{r}) d\varphi$$

$$= 2\pi (-i)^m \text{trig}_{\nu}(\varphi_{\bar{\mathbf{G}}}) J_m(|\bar{\mathbf{G}}| \bar{r}) \quad m = [\nu/2]$$

Das verbleibende Integral wird mit der Beziehung (A.2.5) für die zugeordneten Legendre Polynome auf eine tabellierte Form gebracht:

$$(A.5.5) \quad \hat{\text{sf}}_{\ell, \nu}(\bar{\mathbf{G}}, z) = \frac{2\pi}{|\bar{\mathbf{E}}\mathbf{Z}|} \sqrt{N_{\ell, -m}} i^m \text{trig}_{\nu}(\varphi_{\bar{\mathbf{G}}}) \cdot$$

$$\cdot \int_0^{\infty} \bar{r} d\bar{r} (\bar{r}^2 + z^2)^{-(\ell+1)/2} P_{\ell}^{-m}\left(\frac{z}{\sqrt{\bar{r}^2 + z^2}}\right) J_m(|\bar{\mathbf{G}}| \bar{r})$$

Im Fall $z \geq r_0$, $|\bar{G}| > 0$ folgt nach /104, Gl. 7.188.1/:

$$(A.5.6) \quad sf_{\ell, \nu}(\bar{G}, z) = \frac{2\pi}{|\bar{E}Z|} \frac{\sqrt{N_{\ell, -m}}}{(\ell + m)!} i^m \operatorname{trig}_{\nu}(\varphi_{\bar{G}}) |\bar{G}|^{\ell-1} e^{-|\bar{G}|z}$$

Der Fall $z \leq -r_0$ wird durch Gl. (A.2.6) auf den Fall $z \geq r_0$ zurückgeführt, wobei lediglich der Faktor $(-1)^{\ell-m}$ in Gl. (A.5.6) hinzutritt.

Für $\bar{G} = 0$ erhält man aus Gl. (A.5.2) durch Integration über die Winkelvariable und eine geeignete Substitution im verbleibenden Integral:

$$(A.5.7) \quad sf_{\ell, \nu}(0, z) = \operatorname{sgn}(z) \frac{2\pi}{|\bar{E}Z|} \sqrt{N_{\ell, 0}} \frac{1}{2z^{\ell-1}} \int_{-1}^1 y^{\ell-2} P_{\ell}(y) dy \quad \delta_{\nu, 1}$$

Die Integrale über die Legendre Polynome haben für alle $\ell > 1$ den Wert Null (/104, Gl. 7.222.1/); für $\ell = 1$ ist die Rechnung trivial. Das Gesamtergebnis für $|z| \geq r_0$ ist in den Gl. (4.29)–(4.31) zusammengefaßt.

Zur Bestimmung des Verhaltens im Bereich $|z| < r_0$ betrachte ich die Hilfsfunktionen $sf_{\ell, \nu}^I$ nach Gl. (4.32). Da die bisherige Ableitung für alle $z \neq 0$ gültig bleibt, wenn man in Gl. (A.5.1) die Summanden mit der Stufenfunktion wegläßt, gilt für die Fourierkoeffizienten der Hilfsfunktionen:

$$(A.5.8) \quad sf_{\ell, \nu}^I(\bar{G}, z) = sf_{\ell, \nu}(\bar{G}, z) + \frac{1}{|\bar{E}Z|} \int \bar{E}Z e^{-i\bar{G}\bar{r}} d^2\bar{r} \sum_{\bar{R} \in G_2} \Theta(r_0 - |r - \bar{R}|) \cdot \\ \cdot \left\{ h_{\ell, \ell}(|r - \bar{R}|) - \frac{1}{|r - \bar{R}|^{\ell+1}} \right\} Y_{\ell, \nu}((r - \bar{R})^0)$$

Im Fall $\bar{G} = 0$ reduziert sich dies auf:

$$(A.5.9) \quad sf_{\ell, \nu}^I(0, z) = \frac{2\pi}{|\bar{E}Z|} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \delta_{\nu, 1} \cdot \\ \cdot \left\{ z^2 \int_{\operatorname{sgn}(z)}^{r_0/z} h_{\ell, \ell}(zx) P_{\ell}\left(\frac{1}{x}\right) x dx + z^{1-\ell} \int_0^{z/r_0} x^{\ell-2} P_{\ell}(x) dx \right\}$$

Mit der Potenzreihenentwicklung (A.2.2) der Legendre Polynome lassen sich diese Integrale leicht berechnen. Es verbleibt schließlich ein Polynom in der Variablen z (siehe Gl. (4.33)).

Literaturverzeichnis

- / 1/ Tamm, I.: *Z. Physik* **76**, 849 (1932)
- / 2/ Shockley, W.: *Phys. Rev.* **56**, 317 (1939)
- / 3/ Feuerbacher, B.; Fitton, B.: in *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*
Hrsg. Ibach, H. *Topics in Current Physics* Vol. 4 (Springer; Berlin,
Heidelberg, New York; 1977)
- / 4/ Smith, N.V.: in *Photoemission in Solids* Vol. 1 Hrsg. Cardona, M.;
Ley, L. *Topics in Applied Physics* Vol. 26 (Springer; Berlin, Heidelberg,
New York; 1978)
- / 5/ Henzler, M.: in *Electron Spectroscopy for Surface Analysis* Hrsg.
Ibach, H. *Topics in Current Physics* Vol. 4 (Springer; Berlin, Heidel-
berg, New York; 1977)
- / 6/ Lang, N.D.: in *Solid State Physics* Vol. **28** Hrsg. Ehrenreich, H.;
Seitz, F.; Turnbull, D. (Academic Press; New York, London; 1973)
- / 7/ Smith, J.R.: in *Interactions on Metal Surfaces* Hrsg. Gomer, R. *Topics*
in Applied Physics, Vol. 4 (Springer; Berlin, Heidelberg, New York; 1975)
- / 8/ Arlinghaus, F.J.; Gay, J.G.; Smith, J.R.: in *Theory of Chemisorption*
Hrsg. Smith, J.R.; *Topics in Current Physics* Vol. 19 (Springer; Berlin,
Heidelberg, New York; 1980)
- / 9/ Inglesfield, J.E.: in *Electronic Properties of Surfaces* Hrsg. Prutton, M.
(Adam Hilger Ltd.; Bristol; 1984)
- /10/ Fu, C.L.; Freeman, A.F.: *Phys. Rev. B* **35**, 925 (1987)
- /11/ Louie, S.G.; Ho, K.M.; Chelikowsky, J.R.; Cohen, M.L.: *Phys. Rev. B* **15**,
5627 (1977)
- /12/ Kerker, G.P.; Ho, K.M.; Cohen, M.L.: *Phys. Rev. B* **18**, 5473 (1978)
- /13/ Wang, C.S.; Freeman, A.J.: *Phys. Rev. B* **19**, 793 (1979)
- /14/ Smith, J.R.; Gay, J.G.; Arlinghouse, F.J.: *Phys. Rev. B* **21**, 2201 (1977)
- /15/ Appelbaum, J.R.; Hamann, D.R.: *Solid State Comm.* **27**, 881 (1978)
- /16/ Euceda, A.; Bylander, D.M.; Kleinmann, L.; Mednick, K.: *Phys. Rev. B*
27, 659 (1983)
Euceda, A.; Bylander, D.M.; Kleinmann, L.: *Phys. Rev. B* **28**, 528 (1983)
- /17/ Jepsen, O.; Madsen, J.; Anderson, O.K.: *Phys. Rev. B* **18**, 605 (1978)
- /18/ Posternak, M.; Krakauer, H.; Freeman, A.J.; Koelling, D.D.: *Phys. Rev. B*
21, 5601 (1980)

- /19/ Mattheis, L.F.; Hamann, D.R.: Phys. Rev. B **30**, 1731 (1984)
- /20/ Bennett, A.J.; Duke, C.B.: Phys. Rev. **160**, 541 (1967)
- /21/ Smith, J.R.: Phys. Rev. **181**, 522 (1969)
- /22/ Lang, N.D.; Kohn, W.: Phys. Rev. B **1**, 4555 (1970); B **3**, 1215 (1971)
- /23/ Marcus, P.M.; Jepsen, D.W.: Phys. Rev. Lett. **20**, 925 (1968) Jepsen, D.W.; Marcus, P.M.: in *Computational Methods in Band Theory* Hrsg. Marcus, P.M.; Janak, J.F.; Williams, A.R. (Plenum Press; New York, London; 1971) p. 416
- /24/ McRae, E.G.: Surf. Science **11**, 479 (1968)
- /25/ Jepsen, D.W.: Phys. Rev. B **22**, 5701 (1980)
- /26/ Kambe, K.: Z. Naturforschg. **22a**, 322 (1967); **22a**, 422 (1967); **23a**, 1280 (1968)
- /27/ Pendry, J.B.: *Low Energy Electron Diffraction* (Academic Press; London, New York; 1974)
- /28/ Garcia-Moliner, F.; Rubio, J.: Proc. R. Soc. Lond. A **324**, 257 (1971)
- /29/ Garcia-Moliner, F.; Flores, F.: *Introduction to the Theory of Solid Surfaces* (Cambridge University Press; Cambridge, London, New York, Melbourne; 1979)
- /30/ Inglesfield, J.E.: Surf. Science **76**, 355 (1978); **76**, 379 (1978)
- /31/ Wachutka, G.: Phys. Rev. B **34**, 8512 (1986)
- /32/ Benesh, G.A.; Inglesfield, J.E.: J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 1595 (1984)
- /33/ Appelbaum, J.A.; Hamann, D.R.: Phys. Rev. B **6**, 2166 (1972)
- /34/ Appelbaum, J.A.; Baraff, G.A.; Hamann, D.R.: Phys. Rev. B **11**, 3822 (1975); B **12**, 5749 (1975); B **14**, 588 (1976)
- /35/ Bross, H.: Z. Physik B **28**, 173 (1977)
- /36/ Bross, H.: J. Phys. F: Met. Phys.: **12**, 2883 (1982)
- /37/ Stöhr, H.; Bross, H.: Surf. Science **124**, 99 (1983)
- /38/ Lindgren, S.A.; Wallden, L.; Rundgren, J.; Westrin, P.: Phys. Rev. B **29**, 576 (1984); siehe auch: Laramore, G.E.: Phys. Rev. B **9**, 1207 (1974)
- /39/ Gartland, P.O.; Slagsvold, B.J.: Phys. Rev. B **12**, 4047 (1975)
- /40/ Heimann, P.; Neddermeyer, H.; Roloff, H.F.: J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, L17 (1977)
- /41/ Heimann, P.; Hermanson, J.; Miosga, H.; Neddermeyer, H.: Phys. Rev. B **20**, 3059 (1979)
- /42/ Goldmann, A.; Dose, V.; Borstel, G.: Phys. Rev. B **32**, 1971 (1985)
- /43/ Gurman, S.J.: J. Phys. C: Solid State Phys.: **9**, L609 (1976)

- /44/ Dempsey, D.G.; Kleinmann, L.: Phys. Rev. B **16**, 5356 (1977)
- /45/ Verges, J.A.; Louis, E.: Solid State Comm. **22**, 663 (1977) Louis, E.; Verges, J.A.: J. Phys. F: Metal Phys.: **10**, 207 (1980)
- /46/ Bullit, D.W.: J. Phys. C: Solid State Phys.: **14**, 4521 (1981)
- /47/ Hohenberg, P.; Kohn, W.: Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
- /48/ Kohn, W.; Sham, L.J.: Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)
- /49/ Sham, L.J.; Kohn, W.: Phys. Rev. **145**, 561 (1966)
- /50/ Gunnarson, O.; Lundqvist, B.I.: Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976)
- /51/ Echenique, P.M.; Pendry, J.B.: J. Phys. C: Solid State Phys.: **11**, 2065 (1978)
- /52/ Johnson, P.D.; Smith, N.V.: Phys. Rev. B **27**, 2527 (1983)
- /53/ Kittel, Ch.: *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenburg; München; 5. Auflage; 1980)
- /54/ Betz, M.: Diplomarbeit LMU München (1976)
- /55/ van der Waerden, B.L.: *Algebra*, 2 Bde (Springer; Berlin, Heidelberg, New York; 1966, 1967)
- /56/ Vainshtein, B.K. (Hrsg.): *Modern Crystallography I* (Springer; Berlin, Heidelberg, New York; 1981)
- /57/ Bloch, F.: Z. Physik **52**, 555 (1928)
- /58/ Blount, E.I.: in *Solid State Physics* Vol. 13 Hrsg. Seitz, F.; Turnbull, D. (Academic Press; New York, London; 1962)
- /59/ Heine, V.: Proc. Phys. Soc. **81**, 300 (1963)
- /60/ Herring, C.: Phys. Rev. **52**, 365 (1937)
- /61/ Streitwolf, H.W.: *Gruppentheorie in der Festkörperphysik* (Akademische Verlagsgesellschaft; Leipzig; 1967)
- /62/ Cornwell, J.F.: *Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids* (North - Holland; Amsterdam, London; 1969)
- /63/ Koster, G.F.: in *Solid State Physics* Vol. 5 Hrsg. Seitz, F.; Turnbull, D. (Academic Press; New York; 1975) p. 173
- /64/ Allen, R.E.; Allredge, G.P.; de Wette, F.W.: Phys. Rev. B **4**, 1648 (1971)
- /65/ Wachutka, G.: Dissertation LMU München (1985)
- /66/ Allen, R.E.: Phys. Rev. B **20**, 1454 (1979)
- /67/ Davison, S.G.; Levine, J.D.: in *Solid State Physics* Vol. 25 Hrsg. Ehrenreich, H.; Seitz, F.; Turnbull, D. (Academic Press; New York; 1970)
- /68/ Appelbaum, J.A.; Hamann, D.R.: Rev. of Mod. Phys. **48**, 479 (1976)
- /69/ Wachutka, G.; Bross, H.: J. Phys. A: Math. Gen.: **15**, 3083 (1982)

- /70/ Friedel, J.: Phil. Mag. [7] **43**, 153 (1952)
Friedel, J.: Advan. Phys. **3**, 466 (1954)
- /71/ Friedel, J.: Nouvo Cimento [10] **7** Suppl. 287 (1958)
- /72/ Werner, C.; Schulte, F.K.; Bross, H.: J. Phys. C: Solid State Phys.: **8**, 3817 (1975)
- /73/ Paasch, G.: phys. stat. sol. (b) **71**, K5 (1975)
- /74/ Appelbaum, J.A.; Blount, E.I.: Phys. Rev. B **8**, 483 (1973)
- /75/ v. Laue, M.: Phys. Rev. **37**, 53 (1931)
- /76/ IBM Application Programm System /360: Scientific Subroutine Package (360 A-CM-03X) Version III; Programmers Manual, p.333 (1968)
- /77/ Slater, J.C.: Phys. Rev. **51**, 846 (1937)
Slater, J.C.: Phys. Rev. **92**, 603 (1953)
- /78/ Loucks, T.L.: *Augmented Plane Wave Methods* (W.A. Benjamin, New York, Amsterdam; 1967)
- /79/ Bross, H.: Phys. kond. Mat. **3**, 119 (1964)
Bross, H.: Helv. Phys. Acta **41**, 717 (1968)
Bross, H.: Z. Phys. **215**, 485 (1968)
- /80/ Bross, H.; Bohn, G.; Meister, G.; Schubö, W.; Stöhr, H.: Phys. Rev. B **2**, 3098 (1970)
- /81/ Abramowitz, M.; Stegun, I.A.: *Handbook of Mathematical Functions* (Dover Publikations; New York; Ninth Printing; 1970)
- /82/ Chang, Y-C; Schulman, J.N.: Phys. Rev. B **25**, 3975 (1982)
- /83/ Marcus, P.M.: Int. J. Quantum Chem. **15**, 567 (1967)
- /84/ International Mathematical & Statistical Libraries, Inc.: IMSL - Library Reference Manual, Edition 9 (Houston, Texas; 1982)
- /85/ Numerical Algorithms Group (NAG): Fortran Library Manual Mark 11 (Oxford, Downers Grove; 1984)
- /86/ Stoer, J.: *Einführung in die numerische Mathematik I* (Springer; Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo; 4. Aufl.; 1983)
- /87/ Schiekol, F.B.: Dissertation LMU München (1984)
- /88/ Davis, P.J.; Rabinowitz, P.: *Methods of Numerical Integration* (Academic Press; 1975)
- /89/ Bross, H.: Z. Naturforsch. **15a**, 859 (1960)
- /90/ Gilat, G.; Raubenheimer, L.J.: Phys. Rev. **144**, 390 (1964)
- /91/ Chadi, D.J.; Cohen, M.L.: Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973)
- /92/ Monkhorst, H.J.; Pack, J.D.: Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976)
- /93/ Bross, H.: J. Phys. F: Met. Phys.: **8**, 2631 (1978)

- /94/ Stöhr, H.: private Mitteilung (1986)
- /95/ Gartland, P.O.; Berge, S.; Slagsvold, B.J.: Phys. Rev. Lett. **28**, 738 (1972) [$\Phi = 4.94$ eV]
Rowe, J.E.; Smith, N.K.: Phys. Rev. B **10**, 3207 (1974) [$\Phi = 4.90$ eV]
Gartland, P.O.; Slagsvold, B.J.: Phys. Rev. B **12**, 4047, (1975) [$\Phi = 4.85$ eV]
Michaelson, H.B.: J. Appl. Phys. **48**, 4729 (1977) [$\Phi = 4.98$ eV]
Giesen, K.; Hage, F.; Himpsel, F.J.; Riess, H.J.; Steinmann, W.: Phys. Rev. B **33**, 5241 (1986) [$\Phi = 4.88$ eV]
- /96/ Ewald, P.P.: Ann. Physik **64**, 253 (1921)
- /97/ Jackson, J.D.: *Classical Electrodynamics* (John Wiley & Sons; New York; 1975)
- /98/ Ziesche, P.; Lehmann, G. (Hrsg): *Ergebnisse in der Elektronentheorie der Metalle* (Springer; Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo; 1983)
- /99/ Slater, J.C.; DeCicco, P.: Quarterly Progress Report **50** (1963) MIT; Cambridge, Massachusetts
- /100/ Gelfand, I.M.; Schilow, G.E.: *Verallgemeinerte Funktionen (Distributionen)* Band I (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften; Berlin; 1960)
- /101/ Chodorov, M.J.: Dissertation, MIT (1939)
nach: Burdick, G.A.: Phys. Rev. **129**, 138 (1963)
- /102/ Caruthers, E.; Dempsey, D.G.; Kleinmann, L.: Phys. Rev. B **14**, 288 (1976)
- /103/ Bross, H.: private Mitteilung (1987)
- /104/ Gradshteyn, I.S.; Ryzhik, I.M.: *Table of Integrals, Series and Products* (Academic Press; New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco; 1980)

Beiträge zu dieser Arbeit

Themenstellung und Betreuung dieser Dissertation erfolgte durch Prof. Dr. H. Bross. Sie stützt sich wesentlich auf seine Arbeiten zur Photoemission und zum Variationsverfahren. Darüberhinaus stellte er mir ein Programm zur Berechnung der MAPW-Funktionen zur Verfügung. In einigen Punkten gibt es inhaltliche Gemeinsamkeiten mit parallel durchgeführten Untersuchungen von Dr. G. Wachutka über die Berechnung von Systemen mit planarer Translationssymmetrie; seine Dissertation war für mich ein wesentlicher Orientierungspunkt bei der Abfassung des vorliegenden Textes. Dr. H. Stöhr stellte mir die Ergebnisse seiner Rechnungen zum unbeschränkten Kupferkristall sowie einige Rechenprogramme zur Auswertung dieser Daten zur Verfügung. Frau L. Epp fertigte eine Reihe von Zeichnungen an und unterstützte mich beim Schreiben des Textes. Die finanziellen Kosten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (zeitweilig) sowie der Universität München getragen.

Lebenslauf: Eberhard Hahn

15. 9.1948 Geburt in Heuchelheim bei Giessen
- 1955 – 1959 Volksschule in Heuchelheim
- 1959 – 1967 Liebig – Gymnasium in Giessen
Reifezeugnis vom 15. 6.1967
- 1967 – 1973 Studium der Physik an der
Justus Liebig – Universität in Giessen
Diplom vom 18. 1.1973
- 1974 – 1980 Angestellter bei der Kraftwerk – Union in Erlangen
- 1981 – 1986 Angestellter bei der Deutschen Forschungsgemein –
schaft bzw. der Ludwig – Maximilians – Universität
in München

